Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

CRISTIANO ROBERTO FABRI GRANZOTTI

Estudo de Grandezas Conformacionais em Modelos de Caminhada Aleatória Autorrepulsivas

Ribeirão Preto 2019

CRISTIANO ROBERTO FABRI GRANZOTTI

Estudo de Grandezas Conformacionais em Modelos de Caminhada Aleatória Autorrepulsivas

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada a Medicina e Biologia.

Orientador: Alexandre Souto Martinez.

Co-orientador: Marco Antonio Alves da Silva.

Versão corrigida Versão original disponível na FFCLRP-USP

> Ribeirão Preto 2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Granzotti, Cristiano Roberto Fabri Estudo de Grandezas Conformacionais em Modelos de Caminhada Aleatória Autorrepulsivas / Cristiano Roberto Fabri Granzotti; orientador: Alexandre Souto Martinez; co-orientador: Marco Antonio Alves da Silva. - - Ribeirão Preto, 2019. 56 f. : il.

Tese (Doutorado) - - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2019. Inclui Bibliografia.

Caminhada Aleatória Autorrepulsiva.
 Caminhada com Passo Autorrepulsivo.
 Comprimento de Persistência.
 Algoritmo de Pivotamento.

Nome: GRANZOTTI, Cristiano Roberto Fabri

Título: Estudo de Grandezas Conformacionais em Modelos de Caminhada Aleatória Autorrepulsivas

> Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:___/___/___.

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). :	 Instituição:	
Julgamento:	 Assinatura:	
Prof(a). Dr(a). : Julgamento:	 Instituição: Assinatura:	

iv

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Souto Martinez, pela amizade e paciência durante meu processo de formação acadêmica, o qual começou na iniciação científica, mestrado e agora o doutorado. Além disso, sou grato por suas contribuições sem relação estritamente direta com esta tese. Um bom exemplo são as centenas de discussões sobre mercado financeiro e de ações, as quais me geraram bons retornos financeiros e que ainda vão gerar trabalhos científicos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Marco Antônio Alves da Silva, que desde o período de mestrado têm auxiliado na minha formação. Sua apresentação do modelo SAW foi a semente inicial para o desenvolvimento deste estudo. Além disso, sou grato por todas as discussões que ajudaram a moldar esta tese.

Aos meus colegas de Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos (LMSC), com os quais tive oportunidade ímpar de discutir temas acadêmicos variados, desde Biologia, passando é claro pela Física até Computação e Inteligência Artificial. Especialmente, sou grato à Fernando Meloni e Gilberto Medeiros Nakamura com os quais tive a chance de desenvolver pesquisas relacionadas à Biologia, discutir muito sobre Física e Computação.

Aos demais colegas de pós graduação, especialmente à Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello, Felipe Wilker Grillo, Diego Ronaldo Thomaz Sampaio e Kleython José Coriolano Cavalcanti de Lacerda pelas discussões durante os cafés da tarde.

Aos Docentes e Funcionários envolvidos direta e indiretamente com o programa FAMB. Agradeço também os docentes e funcionários do departamento de computação, lugar onde cursei algumas das disciplinas.

À minha querida esposa Lulu Wu, que me acompanha e me apoia incondicionalmente em todos dos momentos. À minha filha Júlia Nianlu, que nasceu poucos meses após meu ingresso no doutorado. Ao meu irmão José Maycon, que nos deixou poucas semanas antes de concluir os estudos desta tese. Aos meus pais, José e Sueli, por seu incentivo à minha permanência na pós-graduação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

vi

My life seemed to be a series of events and accidents. Yet when I look back, I see a pattern. Benoît B. Mandelbrot viii

Resumo

GRANZOTTI, C. R. F. Estudo de Grandezas Conformacionais em Modelos de Caminhada Aleatória Autorrepulsivas. 2019. 56 f. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada a Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Modelos de caminhada aleatória autorrepulsivas, tal como o Self-Avoiding Walk (SAW) e o Self-Avoiding Trail (SAT), podem ser representados pelo conjunto de trajetórias de N passos em uma rede. No modelo SAW, a autorrepulsão aplica-se à revisita de sítios, enquanto para o SAT é o cruzamento de um mesmo passo. O interesse nestas caminhadas aleatórias reside em sua analogia com modelos da Física Estatística e aplicabilidade na Física de Polímeros. No que se refere à SAW e SAT, nosso objetivo é caracterizar com precisão o comportamento de escala de grandezas conformacionais, tal como a distância quadrática ponta-a-ponta, $\langle \vec{R}_{N.e}^2 \rangle_N$ e o comprimento de persistência λ_N . O avanço realizado nesta tese consiste em uma nova abordagem na qual definimos o comprimento de persistência interno, do inglês inner persistence length (IPL). Em um primeiro estudo, escrevemos a relação entre $\lambda_N \in \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ com base no IPL, observando a convergência do comprimento de persistência para uma constante rede-dependente λ_{∞} em ambos os modelos. Com base no IPL, descrevemos uma técnica para estimar expoentes universais, $\nu_0 \in \Delta_1$ por exemplo, com boa precisão para trajetórias curtas. Em um segundo estudo, refinamos as estimativas de λ_N , formulando um *ansatz* para o valor de λ_{∞} em função dos versores da rede. A curva λ_N/λ_∞ apresenta um comportamento universal. Estes resultados endereçam uma série de estimativas incompatíveis para λ_N . Encontramos resultados análogos para λ_N no modelo SAT. O fator rede dependente $\sqrt{z/2}$, onde z é o número de coordenação, estabelece a relação entre a amplitude do termo principal das grandezas conformacionais entre os modelos SAW e SAT. Além disso, descrevemos propriedades básicas do modelo SAW e SAT, as quais esperamos explorar em modelos análogos, possivelmente em problemas envolvendo polímeros reais.

Palavras-chave: 1. Caminhada Aleatória Autorrepulsiva. 2. Caminhada com Passo Autorrepulsivo. 3. Comprimento de Persistência. 4. Algoritmo de Pivotamento. х

Abstract

GRANZOTTI, C. R. F. Conformational Quantity Study for Self-Avoiding Random Walk Models. 2019. 56 f. Thesis (Ph.D. - Postgraduate program in Physics applied to Medicine and Biology) - Faculty of Philosophy, Sciences and Letters, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Self-avoiding random walk models, such as Self-Avoiding Walk (SAW) and Self-Avoiding Trail (SAT), can be represented by the set of N steps in a lattice. In the SAW model, self-avoidance applies to site revisiting, while for SAT the self-avoidance applies to the step overlaps. The interest in these random walks lies in their analogy with models of Statistical Physics with application in Polymer Physics. For the SAW and SAT, our goal is to accurately characterize the scaling behavior of conformational quantities, such as mean square end-to-end distance, $\langle R_{Ne}^2 \rangle_N$ and the persistence length λ_N . Our results consist of a new approach in which we define the inner persistence length (IPL). In a first study, we write the relationship between λ_N and $\langle R^2_{Ne} \rangle_N$ based on the IPL, observing the convergence of the persistence length to a lattice-dependent constant λ_{∞} in both models. Based on the IPL, we describe a new approach for estimating universal exponents, ν_0 and Δ_1 for instance, with good accuracy using short paths. In a second study, we improved the λ_N estimates by formulating an *ansatz* for the value λ_∞ as a function of the lattice cell and spatial dimension. The λ_N/λ_∞ curve has universal behavior. These results address a series of incompatible estimates for λ_N . We found analogous results for λ_N in the SAT model. The lattice dependent factor $\sqrt{z/2}$, where z is lattice coordination number, establishes the relationship between the leading term amplitude of the conformational quantities for SAW and SAT models. In addition, we describe the basic properties of the SAW and SAT models, which we hope to explore in close related models, possibly in problems involving real polymers.

Key-words: 1. Self-Avoiding Walk. 2. Self-Avoiding Trail. 3. Persistence Length. 4. Pivot Algorithm.

xii

Lista de Figuras

2.1 (a) Uma trajetória SAW sem intersecções na rede quadrada com N = 20 passos (b) SAT em rede quadrada com 20 passos, note a formação de *loops* na trajetória. Na SAT não pode haver sobreposição de passos, o passo $\omega_i \to \omega_j$ entre os sítios $i \in j$ não pode ser repetido na mesma direção, ou seja $\omega_i \to \omega_j$, nem mesmo na direção reversa $\omega_j \to \omega_i$

- 2.3 Representação da cadeia de rotação livre por meio de uma caminhada com o ângulo de ligação fixo θ . O ângulo de rotação, ou torção φ pode assumir qualquer valor entre 0 e 2π com igual probabilidade. 12

- 3.2 Comparação entre a probabilidade de gerar uma SAW com o algoritmo NRRW e o algoritmo de Rosenbluth, o qual apresenta uma melhora significativa na chance de gerar caminhos mais longos. . . . 25
- 3.4 Geração de trajetórias com o algoritmo do Pivô para uma caminhada com N = 75 passos. A trajetória é inicialmente um bastão rígido (linha reta), que dobra-se após (a) 5 tentativas de pivotamento e assume uma conformação muito próxima ao obtido com o algoritmo NRRW ou PERM após (b) 50 tentativas de pivotamento. 29

31

3.5 Estudo da autocorrelação para $\vec{R}_{N,e}^2$ na rede quadrada. Em (a) é ilustrado o comportamento de $\ln(A(k))$, dado pela Eq. 3.5, em função da separação k = j - i entre os valores $\vec{R}_N^2(i) \in \vec{R}_N^2(j)$ na série de dados para N = 1000. É possível notar 3 regimes distintos de comportamento, incluindo o início, a parte central caracterizada por uma reta e a parte final que apresenta um decaimento acentuado da autocorrelação. O gráfico (b) mostra o crescimento do tempo de autocorrelação como $AN^{\delta'}$, com $\delta' = 0.2593(7)$ obtido como dados indo de N = 400até N = 4000, observe que o expoente δ' apresenta um valor muito próximo ao expoente da fração de aceitação.

- 4.3 Comprimento de persistência para (a) rede quadrada e (b) rede triangular e hexagonal. A linha cheia (vermelha) corresponde ao ajuste com a Eq. 4.6 com $\Phi_1 = 2\nu_0 - 2 = -1/2$ e $\Phi_2 = 2\nu_0 - \Delta_1 - 1 = -1$. A linha tracejada (azul) representa o ajuste realizado com a Eq. 4.7. Quando utilizamos apenas dois expoentes fixos o valor de λ_{∞} é sempre subestimado, enquanto a função efetiva fornece uma melhor descrição de λ_N .

- 4.7 (a) Comprimento de persistência λ_N , o ângulo φ_N e ξ_N^e , onde $\varphi_N + \xi_N^e = \pi/2 \operatorname{com} \varphi_N \to 0$, conforme $N \to \infty$. A grandeza $\langle R_N^* \rangle_N = \langle R_N \rangle_N \sqrt{1 - \cos^2(\xi_N^e)}$ é uma medida quantitativa do quão rápido $\varphi_N \to 0$ (nós amostramos ξ_N^e em nossas simulações). Para N = 20, temos $\langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N = 0,96694508$, para N = 10000 $\langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N = 0,99999477$, mesmo para N = 100 a diferença entre $\langle R_N^* \rangle_N$ e $\langle R_N \rangle_N$ é menor que 0,5%. O esquema em (b) representa a convergência $\langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N \to 1$. Quando $N \gg 1$ temos $\langle R_N \rangle_N^* / \langle R_N \rangle_N \approx 1$ levando à interpretação geométrica onde λ_∞ é a corda de um arco s, definida pelo ângulo φ_N e o raio $\langle R_N \rangle_N$ 47
- 4.8 Ajuste de $\cos(\xi_N^e)$ utilizando $\cos(\xi_N^e) = \lambda_{\infty} N^{-\nu_0} / a'_0$ e (b) Eq. 4.15. É possível notar que o segundo ajuste é mais acurado que o ajuste em (a). A estimativa $\nu_0 \approx 0,74$ encontrada em (b) é uma melhoria considerável quando comparada à $\nu_0 \approx 0,7$ do primeiro ajuste. 48

- 5.1 O ponto de pivotamento é indicado por x, este divide a trajetória em 2 partes, a parte subsequente ao ponto de pivotamento é aquela que sofre operação de simetria, resultando na trajetória com passos tracejados. (a) Após a rotação de 90° há a sobreposição consecutiva de dois sítios da parte da trajetória pivotada, com a parte que não sofreu operação de simetria. Note que essa dupla sobreposição de sítios não implica que um par de passos está sobreposto. (b) Rotação de 90° onde há sobreposição de dois passos no mesmo sentido (c) Situação onde a sobreposição dos dois passos é em sentido contrário. 52
- 5.2 (a) Complexidade computacional para gerar $M = 10^8$ movimentos de pivô bem sucedidos para a rede quadrada e triangular. Para a rede quadrada, utilizamos dados de simulação Monte Carlo de N = 50 até N = 1000 passos, para a rede triangular consideramos dados de N =50 até N = 1200 passos. (b) Fração de aceitação para os movimentos de pivô para as 3 redes bidimensionais. Os valores $\delta_{SAT} = 0,2124$ para rede hexagonal, $\delta_{SAT} = 0,2124$ para rede quadrada e $\delta_{SAT} = 0,2127$ para rede triangular são ligeiramente maiores que o valor $\delta_{SAW} = 0,19.53$
- 5.3 (a) Fração de caminhos que são SAWs para a rede hexagonal em função do tamanho da trajetória. O valor assintótico converge para $r_{SAW} = 0,855$, enquanto isso o r_{SAW} vai a zero para trajetórias com N = 600 e N = 400 para as redes quadrada e triangular respectivamente (b) Fração de sítios distintos visitados, $r_{nds} \approx 0,955$ para rede quadrada, $r_{nds} \approx 0,9$ para rede triangular. A fração de sítios visitados apenas uma vez é alta em ambas as redes, aproximadamente 93% na rede quadrada e 80% na rede triangular.

xviii

5.4 (a) A_N em função de N^{-1} e $N^{-11/16}$ para rede quadrada. De acordo com este gráfico é possível concluir que a parcela N^{-1} é a correção de escala dominante; comportamento similar é observado para a rede triangular. (b) Interpolação de A_N , a simples extrapolação para $N \gg$ 1 resulta em $A_N = 0,140310, A_N = 0,140287$ e $A_N = 0,140264$ para a rede hexagonal, quadrada e triangular. O valor médio destas estimativas é $A_N = 0.14028(5)$, compatível com as predições para a SAW [65]

XX

Lista de Tabelas

- 5.1 Ansatz para o valor de λ_{∞} , o qual é proporcional à duas vezes a projeção definida pelo conjunto de versores da rede $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{2}$ para a rede quadrada e $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{3}$ para a rede hexagonal. Para a rede triangular temos $\lambda_{\infty} = (3\sqrt{3}+5)/4$. Estes valores para a SAW são apresentados na primeira coluna, enquanto a última coluna corresponde à razão $\lambda_{\infty}^{(SAW/SAT)}$ corrigida pelo termo rede dependente $\sqrt{z/2}$ 60

77

78

- A.2 Ajuste de λ_N de acordo com a Eq. 4.7. Note que em todos os casos o valor de λ_{∞} é o mesmo ou maior comparado à estimativa com dois expoentes fixos A.1 (considere as barras de erros). Os *ensembles* utilizados nestes ajustes são os mesmos da Tab. A.1. Em ambos os casos, nas redes bidimensionais e tridimensionais, o erro na estimativa de λ_{∞} são subestimados devido a efeitos não controlados, tal como a autocorrelação e efeitos de tamanho finito. Para as redes tridimensionais esperamos $\Phi_{eff} \approx \Phi_1$, uma vez que a amplitude α_2 é aproximadamente zero. Iniciando o ajuste para N > 1 chegamos em um valor de $\Phi_{eff} \approx -0.82$ para a rede cúbica e diamante.
- A.3 Estimativas de λ_{∞} a partir do ajuste de λ_N a partir da equação $\lambda_N - \lambda_{\infty}^E = \alpha_{eff} N^{\phi_{eff}} \operatorname{com} \lambda_{\infty}^{(E)}$, em um intervalo, para cada ajuste de dados. Os valores de λ_{∞}^E nesta tabela são aqueles que minimizam a estatística χ^2 para cada valor de N_m (valor no qual o ajuste começa). Para as redes tridimensionais, a rápida convergência para um mesmo valor faz as estimativas com diferentes valores de N_m convergir para um mesmo valor de λ_{∞}^E . Ainda, para as redes tridimensionais, utilizamos dados de simulação MC até N = 1000, acima desse tamanho o valor de λ_N praticamente convergiu para o valor assintótico, λ_{∞} ; incluir ensembles maiores apenas degrada a qualidade do ajuste. . . .

Dados para a rede hexagonal. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$	
para todos os <i>ensembles</i> de N passos	83
Dados para a rede triangular. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$	
para todos os <i>ensembles</i> de N passos	84
Dados para a rede cúbica. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$	
para todos os <i>ensembles</i> de N passos	85
Dados para a rede diamante. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$	
para todos os <i>ensembles</i> de N passos	86
Dados para a rede hexagonal. Adicionalmente, utilizamos estimativas	
de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os <i>ensembles</i> : $N = 15$:	
$\lambda_N = 2.17111 \pm 0.00040, N = 25: \lambda_N = 2.24846 \pm 0.00056, N = 35:$	
$\lambda_N = 2.29242 \pm 0.00089 \text{ e } N = 45: \lambda_N = 2.32206 \pm 0.00114.$	87
Dados para a rede quadrada. Adicionalmente, utilizamos estimativas	
de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os <i>ensembles</i> : $N = 5$:	
$\lambda_N = 1.50632 \pm 0.00013, N = 15: \lambda_N = 1.61698 \pm 0.00058, N = 25:$	
$\lambda_N = 1.65562 \pm 0.00049, N = 35: \lambda_N = 1.67788 \pm 0.00228$ and	
$N = 45: \lambda_N = 1.69242 \pm 0.00437.$	88
Dados para rede triangular. Adicionalmente, utilizamos estimativas	
de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os ensembles: $N = 15$:	
$\lambda_N = 1.32616 \pm 0.00023, N = 25: \lambda_N = 1.34715 \pm 0.00031, N = 35:$	
$\lambda_N = 1.35917 \pm 0.00031$ and $N = 45$: $\lambda_N = 1.36756 \pm 0.00036$	89
	Dados para a rede hexagonal. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$ para todos os ensembles de N passos

xxiii

xxiv

Lista de Abreviaturas

SAW	Caminhada Aleatória Autorrepulsiva	(Self-Avoiding	Walk)).
-----	------------------------------------	----------------	-------	----

- SAT Caminhada Aleatória com Autorrepulsão nos Passos (*Self-Avoiding Trail*).
- IPL Comprimento de Persistência Interno (Inner Persistence Length).
- CDPA Caminhada Determinista Parcialmente Autorrepulsiva.
- RW Caminhada Aleatório (*Random Walk*).
- NRRW Caminhada Aleatória não Reversa (*Non-Reversed Random Walk*).
- PERM Método de Poda e Enriquecimento no Algoritmo de Rosenbluth (*Pruned-Enriched Rosenbluth Method*).
- BSAW Caminhada Aleatória Autorrepulsiva Enviesada (*Biased Self-Avoiding Walk*).
- WLC Modelo da Cadeia Vermiforme (*Worm-like Chain*).
- FRC Modelo da Cadeia de Rotação Livre (*Freely Rotating Chain*).

xxvi

Lista de Símbolos

z	Número de coordenação da rede.
N	Número de passos de uma trajetória.
$ u_0$	Expoente principal (métrico) das grandezas conformacionais na SAW.
Δ_1	Primeiro expoente de correção não analítica para obeserváveis na SAW.
γ	Expoente entrópico.
c_N	Número de caminhos, SAWs, distintos com N passos.
μ	Constante de conectividade.
λ_N	Comprimento de persistência para a SAW.
λ	Constante de atrito.
$ au_{int,\mathcal{O}}$	Tempo de autocorrelação integrado de um observável \mathcal{O} .
λ_∞	Comprimento de persistência assintótico para SAW.
$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$	Distância quadrática ponta-a-ponta média.
$\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$	Raio quadrático de giração médio.
$\langle R_N \rangle_N$	Distância ponta-a-ponta média.
C_{∞}	Raio Característico.
d	Dimensionalidade do meio Euclideano.
ℓ_p	Comprimento de Persistência Direcional.

xxviii

Sumário

\mathbf{Li}	sta d	le Figuras	xiii
\mathbf{Li}	sta c	le Tabelas	xxi
Li	sta d	le Abreviaturas	xxv
Li	sta d	le Símbolos x	xvii
1	Intr	rodução	1
2	Car	minhada Aleatória Autorrepulsiva	7
	2.1	Definição e Modelos Correlatos	7
	2.2	Redes e Grandezas Conformacionais	9
	2.3	A Relação da SAW com a Física de Polímeros	11
	2.4	Número de SAWs e Regra de Escala	13
	2.5	Método de Estimativa de Expoentes e Constantes	15
	2.6	Conclusão	16
3	Ger	ração de SAWs	19
	3.1	Simulação e Estimativa de Erros	19
	3.2	Determinação da Função de Autocorrelação	21
	3.3	Caminhada Aleatória não Reversa	23
	3.4	O Algoritmo de Rosenbluth	23
	3.5	O Algoritmo PERM	26
	3.6	O Algoritmo de Pivotamento	27
	3.7	Conclusão	33

XXX
1111

4	OE	studo do Comprimento de Persistência para o Modelo SAW	35
	4.1	O Comprimento de Persistência Interno	36
	4.2	O Comprimento de Persistência	37
	4.3	Geração de Dados do Comprimento de Persistência	39
	4.4	Estimativas Numéricas de λ_{∞}	40
	4.5	Interpretação Geométrica de λ_N	45
	4.6	Conclusão	47
5	Est	udo de Expoentes e Constantes para a SAT	49
	5.1	Apresentação do Modelo	50
	5.2	Pivotamento e Revisita de Sítios na SAT $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	51
	5.3	Estimativas Numéricas	55
		5.3.1 Expoentes $\nu_0 \in \Delta_1$	55
		5.3.2 Comprimento de Persistência	58
	5.4	Relação entre as Grandezas Conformacionais nos modelos SAW e SAT	59
	5.5	Conclusão	61
6	Cor	nclusão	63
R	eferê	ncias	67
\mathbf{A}	pênd	ice A - Ajuste do Comprimento de Persistência	77
\mathbf{A}	pênd	ice B - Dados de Simulação Monte Carlo	81
	B.1	Modelo SAW	81
	B.2	Modelo SAT	83

Capítulo 1

Introdução

A caminhada aleatória, do inglês Random Walk (RW), em meios regulares pode ser representada por uma sequência de passos aleatórios entre os sítios de uma rede regular, formando um caminho com N passos [1]. O primeiro modelo de RW data do início do século XX, tratado no contexto de mercados financeiros por Bachelier [2], movimento de animais por Pearson [3] e difusão de partículas por Einstein [4] e Smoluchowski [5]. Atualmente há diversos modelos de caminhada aleatória, os quais diferem entre si de acordo com a regra de deslocamento do caminhante. Tais regras podem incluir aspectos relacionados à memória espacial e/ou temporal [6, 7], assim como a restrição de visitação e ocupação de sítios [8, 9]. Devido à essa multiplicidade de definições, as RWs constituem um vasto campo de pesquisa, com aplicações em diversas áreas englobando a Física [10], Biologia [11], Economia [12, 13] e Computação [14]. O interesse no estudo destes modelos é descrever a regra de escala de grandezas conformacionais, tais como a distância quadrática ponta-a-ponta $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$, o raio quadrático de giração $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$ e o comprimento de persistência λ_N . Em termos geométricos, $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$ representam uma medida de dimensão espacial da área/volume ocupado pelo *ensemble* de trajetórias com N passos, enquanto λ_N é uma medida da projeção do vetor posição, $\vec{R}_N = \vec{u}_1 + \vec{u}_2 + \dots + \vec{u}_N$, na direção do primeiro passo \vec{u}_1 . Além disso, a relação entre grandezas conformacionais também é objeto de investigação em diversos estudos, tal como a proporcionalidade entre $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$.

Nosso objetivo geral é investigar o comportamento de escala das grandezas conformacionais para dois modelos de caminhadas aleatórias com restrições de visitação: Self-Avoiding Walk (SAW) e Self-Avoiding Trail (SAT). O modelo da caminhada aleatória autorrepulsiva (SAW) pode ser representado pelo conjunto de trajetórias com N passos em uma rede regular, onde os sítios podem ser visitados apenas uma vez [15]. A caminhada de passo autorrepulsivo (SAT) é uma variante da SAW onde é permitido que um sítio seja ocupado mais de uma vez, mas um passo não pode ser repetido [16, 17] (repetido no mesmo sentido ou sentido reverso). O modelo SAW é relevante para a Física Estatística devido sua equivalência com o modelo de spinnvetorial, com $n \to 0$ [18, 19]. Os dois modelos desempenham um papel fundamental para descrever polímeros lineares em bom solvente. Uma vez que estas estruturas apresentam volume excluído a SAW/SAT capturam as características geométricas de tais estruturas por meio de expoentes e amplitudes universais [19]. O modelo SAW é aplicado e investigado em outros contextos, tal como redes aleatórias [20, 21], movimento da pupila [22], etc. Nosso objetivo específico é obter expoentes e razões de amplitude universais com boa precisão. Estas quantidades relacionam medidas de dimensão do *ensemble* de trajetórias com o número N de passos. Neste contexto, técnicas de enumeração exata não são capazes de gerar trajetórias longas o suficiente, uma vez que o número c_N de trajetórias distintas cresce exponencialmente com o número de passos N. O valor de c_N é conhecido apenas para caminhadas curtas, N = 79 [23] para a rede quadrada e N = 36 para a rede cúbica [24]. Em termos de simulação computacional é possível amostrar trajetórias bem maiores, geralmente com um custo computacional elevado e algoritmos complexos [25, 26]. Há ainda o efeito de tamanho finito $\langle \vec{R}_{N,x}^2 \rangle_N \sim N^{2\nu_0} (1 + N^{-1} + N^{-\Delta_1} + \cdots), \text{ com } x \in \{e, g\},$ que dificulta a estimativa de ν_0 e Δ_1 gerando um apelo para obter trajetórias mais longas. Os expoentes ν_0 e Δ_1 são expoentes universais. No caso de λ_N o cenário é ainda mais complexo, pois há estimativas incompatíveis, tais como $\lambda_N \sim \ln(N)$, $\lambda_N \sim N^w \operatorname{com} w \gtrsim 0 \ \mathrm{e} \ \lambda_N = cte \ [27, 28, 29].$

Nosso ponto de partida para abordar as questões citadas é analisar o problema com uma nova grandeza denominada comprimento de persistência interno, do inglês *inner persistence length* (IPL), definida como $\mathcal{I}_j = \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$. Partindo do IPL estabelecemos a relação entre $\lambda_N \in \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ por meio da equivalência $\lambda_N = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_1 \rangle_N = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N$. Com dados de simulação Monte Carlo fomos capazes de identificar que λ_N converge para uma constante λ_∞ no limite $N \gg 1$. Ainda

com base no IPL desenvolvemos uma abordagem para estimar ν_0 e Δ_1 com boa precisão, que funciona particularmente bem para o caso tridimensional (resultados apresentados na Ref. [30]). No entanto, as primeiras estimativas para λ_{∞} que apresentamos na Ref. [30] são um tanto imprecisas pois as trajetórias são muito curtas, aproximadamente N = 100 passos. Tais estimativas estão restritas à apenas duas redes, quadrada e cúbica, o que não permite elucidar se existe dependência de λ_{∞} com o número de coordenação da rede, por exemplo. Com o objetivo de melhorar nossas estimativas de λ_{∞} desenvolvemos um novo estudo na Ref. [31] com base no algoritmo de pivotamento para as redes hexagonal, quadrada, triangular, cúbica e diamante. As trajetórias geradas têm *ensembles* de até $N = 10^4$ passos, com boa estatística. Para avaliar o comportamento dos λ_N , oriundos da simulação, desenvolvemos uma abordagem numérica que leva em conta critérios de estabilidade e qualidade do ajuste de dados, determinando assim λ_{∞} com boa precisão para cada rede simulada. O valor de λ_{∞} diminui com o aumento do número de coordenação da rede, no caso bidimensional também observamos que o valor λ_{∞} é duas vezes a diagonal definida por um par de versores da rede. Essa dependência de λ_{∞} com a rede é um resultado geométrico. Além disso, descobrimos que λ_N , no limite $N \gg 1$, pode ser interpretado como a corda de um arco com raio $\langle R_N \rangle_N$. Assim como na SAW, as predições para o valor assintótico de λ_N são conflitantes na SAT, existe ainda estimativas de ν_0 e Δ_1 incompatíveis com os valores oriundos da SAW. Utilizamos o método do pivô para gerar SATs, os novos dados permitiram identificar que as estimativas incompatíveis de ν_0 e Δ_1 estão associadas com dados imprecisos e maior amplitude das correções de escala. λ_N também converge para uma constante rede dependente $\lambda_{\infty}^{(SAT)}$ no modelo SAT. Estabelecemos a razão de amplitudes $\lambda_{\infty}^{(SAW)}/\lambda_{\infty}^{(SAT)} \propto \sqrt{z/2}$, onde z é o número de coordenação da rede. Além disso descobrimos que o fator rede dependente $\sqrt{z/2}$ também conecta a amplitude do termo principal para as grandezas conformacionais $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N \in \langle \vec{R}_{N,q}^2 \rangle_N$.

Os objetivos gerais e específicos desta tese são contemplados em quatro capítulos, com tópicos alocados da seguinte maneira

No capítulo 2 descrevemos em maiores detalhes o modelo SAW e SAT. Definimos as redes nas quais as caminhadas são realizadas e descrevemos a representação das trajetórias por meio de grandezas conformacionais, sendo as principais: distância quadrática ponta-a-ponta, raio de giração e o comprimento de persistência. É neste capítulo que explicitamos a relação entre modelos de caminhada e a Física de Polímeros, justificando a aplicação da SAW neste contexto. Finalizamos o capítulo apresentando o comportamento de escala esperado para as grandezas conformacionais no modelos SAW/SAT.

No capítulo 3 tratamos dos métodos de simulação Monte Carlo utilizados para gerar SAWs e SATs, especificando o procedimento de amostragem e discutindo a análise do erro padrão da média, com ênfase à autocorrelação. Descrevemos quatro algoritmos para gerar SAWs e SATs: caminhada aleatória não reversa, do inglês *non-reversed random walk* (NRRW) o algoritmo de Rosembluth, que é a base de um método muito eficiente, conhecido como PERM. Apresentamos o algoritmo de pivotamento por último. Quando comparado com os algoritmos anteriormente citados, o método do Pivô é o mais eficiente para gerar estimativas de grandezas conformacionais globais, tais como λ_N , $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$. Essa característica motivou a seleção do algoritmo do pivô para a geração dos dados desta tese.

No capítulo 4 apresentamos novos resultados para a SAW. Do nosso primeiro estudo [30], definimos o comprimento de persistência interno, do inglês inner persistence length, (IPL) [30]. A partir do IPL estabelecemos a relação entre o comprimento de persistência e a distância quadrática média e, em conjunto com simulações numéricas, descobrimos que λ_N converge para uma constante λ_∞ que depende da rede. Este resultado resolve uma série de estimativas controversas sobre o comportamento assintótico de λ_N [27, 28, 29]. Em termos do IPL desenvolvemos uma abordagem para estimar os expoentes ν_0 e Δ_1 com boa precisão e utilizando caminhadas curtas. Nossas estimativas de λ_{∞} na Ref. [30] sofrem de dois problemas: (i) só foi realizada para a rede quadrada e cúbica e (ii) os trajetos estavam limitados à caminhadas como cerca de N = 100 passos. Em um novo estudo, apresentado na Ref. [31], geramos dados para SAWs de até $N = 10^4$ com boa precisão usando o algoritmo de pivotamento para as redes: hexagonal, quadrada, triangular, cúbica e de diamante. Com esse novo conjunto de dados corroboramos a convergência de λ_N para uma constante rede dependente. Colapsamos o comprimento de persistência em termos da curva λ_N/λ_∞ e formulamos um ansatz onde o valor assintótico λ_∞ depende da rede e da dimensionalidade. Finalmente, fornecemos uma nova interpretação para o comprimento de persistência em termos geométricos.

No capítulo 5 apresentamos o estudo do modelo SAT. Nossa motivação ao estudar a SAT pode ser resumida em 3 itens: (i) corroborar a convergência de λ_N ; (ii) há vários estudos, a maioria analíticos, indicando que o modelo SAW e SAT pertencem à mesma classe de universalidade, no entanto, há estimativas oriundas de estudos com simulação numérica que são conflitantes com a hipótese de universalidade. Além disso, notamos que em certos casos os dados de simulação Monte Carlo apresentados na literatura não são confiáveis e (iii) não há estudos que estabeleçam a relação entre as grandezas conformacionais nos modelos SAW e SAT, ou como o número de coordenação afeta a amplitude destas grandezas. Para abordar estas questões desenvolvemos uma modificação do algoritmo de pivotamento que permite gerar SATs de até $N = 10^4$ passos com boa estatística de maneira eficiente [32]. Os valores de ν_0 e Δ_1 que encontramos são os mesmos da SAW. Identificamos que a amplitude dos termos de relação de escala são maiores para a SAT, dificultando a convergência de ν_0 . Assim como na SAW, o comprimento de persistência converge para uma constante rede dependente no modelo SAT. O comprimento de persistência e a amplitude dominante de $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$ relacionam-se com os respectivos valores na SAW por meio do fator rede-dependente $\sqrt{z/2}$.

No capítulo 6 apresentamos nossas conclusões e perspectivas. O apêndice 1 apresenta os dados referentes a alguns ajustes de λ_N para a SAW, enquanto o apêndice 2 apresenta os dados de simulação obtidos para as diversas redes e para os modelos SAW e SAT.
Capítulo 2

Caminhada Aleatória Autorrepulsiva

Neste capítulo, fornecemos a base necessária para o estudo da SAW e da SAT nos capítulos seguintes. Inicialmente, definimos os modelos e as redes nas quais as caminhadas serão realizadas. Cada trajetória gerada nessas redes é então representada por grandezas conformacionais, tais como a distância quadrática ponta-a-ponta, raio de giração e comprimento de persistência. Por meio destas grandezas, apresentadas de maneira genérica, estabelecemos a relação entre caminhadas aleatórias e a Física de Polímeros. Partindo desta relação, e aumentando a complexidade dos modelos de caminhada aleatória, nos deparamos com a necessidade de um modelo de caminhada aleatória que leve em conta restrição de revisita no próximo sítio/passo. É neste ponto que justificamos o estudo das grandezas conformacionais em maiores detalhes para o modelo SAW.

2.1 Definição e Modelos Correlatos

A caminhada aleatória autorrepulsiva é um modelo de caminhada, geralmente definido em rede, onde o caminhante movimenta-se visitando sítios adjacentes sem visitar um sítio mais de uma vez. Uma possível trajetória é ilustrada na Fig. 2.1. Este caminho em rede, aleatório e sem intersecções, faz com que a SAW tornese um modelo de caminhada com interesse de estudo em diversas áreas. Devido à característica autorrepulsiva, ela desempenha um papel fundamental para Física de Polímeros, pois captura o efeito de volume excluído em macromoléculas, para a



Figura 2.1 – (a) Uma trajetória SAW sem intersecções na rede quadrada com N = 20 passos (b) SAT em rede quadrada com 20 passos, note a formação de *loops* na trajetória. Na SAT não pode haver sobreposição de passos, o passo $\omega_i \to \omega_j$ entre os sítios $i \in j$ não pode ser repetido na mesma direção, ou seja $\omega_i \to \omega_j$, nem mesmo na direção reversa $\omega_j \to \omega_i$.

condição de solução diluída em bom solvente [19]. Vários experimentos mostram macromoléculas com o comportamento de médias conformacionais bem representadas pela SAW [33, 34]. Há um grande interesse do ponto de vista da Física Estatística, uma vez que a equivalência entre a SAW e o modelo n vetorial, no limite $n \to 0$, foi estabelecida por De Gennes [18].

Há modelos derivados da SAW, que incluem novas regras com o objetivo de capturar situações físicas distintas. O modelo biased self-avoiding walk (BSAW) [35, 36] atribui probabilidades distintas para o passo trans, mesma direção do passo anterior e *qauche*, direção distinta do passo anterior. Com essa regra espera-se capturar melhor o comportamento de macromoléculas semiflexíveis. O modelo interacting self-avoiding walk (ISAW) atribui um decremento, $-\Delta E$, de energia a cada par de sítios vizinhos, exclui-se dessa vizinhança sítios adjacentes que estão ligados, modelando assim o efeito de uma força atrativa entre sítios ocupados da rede [37]. O ISAW permite gerar caminhos autorrepulsivos compactos [38]. O modelo self-avoiding trail (SAT) é uma variante que permite o caminhante revisitar um sítio mais de uma vez, mas há a restrição da sobreposição de dois passos [16], ver Fig. 2.1. Há várias evidências que a SAT pertence à mesma classe de universalidade da SAW [39]. O estudo da SAT fornece estimativas da regra de escala de grandezas conformacionais que podem ser diretamente comparáveis com as estimativas oriundas da SAW. Estas grandezas representam a conformação de caminhadas com N passos, em geral são grandezas métricas, tal como distância ponta-ponta quadrática, raio de giração e comprimento de persistência, as quais são apresentadas abaixo.

2.2 Redes e Grandezas Conformacionais

No presente estudo, avaliamos o comportamento de grandezas conformacionais para a SAW e SAT em redes regulares. Tais redes, em duas ou três dimensões, podem ser representadas pelo conjunto de pontos regularmente espaçados de acordo com os versores que definem a rede, ver a Fig. 2.2. Esses pontos da rede são denominados "sítios" ou "vértices", a ligação entre dois sítios adjacentes representa um passo do caminhante. Nesta tese, estudamos o modelo SAW e SAT em três redes regulares bidimensionais: hexagonal, quadrada e triangular e nas redes cúbica e diamante no caso tridimensional. O algoritmo mais simples para gerar tais trajetórias é iniciar de qualquer sítio da rede escolhendo-se os passos aleatoriamente dentre os versores da rede.



Figura 2.2 – (a) Rede Quadrada (b) Rede Hexagonal. А caminhada é construída rede quadrada (passos) os versona com $\{(1,0), (-1,0), (0,1), (0,-1)\},\$ enquanto res as redes hexagonal e triangular podem ser geradas com \mathbf{OS} versores $\ell_1 = (1,0), \ \ell_2 = (1/2,\sqrt{3}/2), \ \ell_3 = (-1/2,\sqrt{3}/2).$ No caso tridimensional, a trajetória pode ser construída com os versores $\{(1,0,0), (-1,0,0), (0,1,0), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1)\};$ para a rede diamante as trajetórias são construídas a partir de dois conjuntos de versores, \vec{P} : $\vec{P}_1 = (1,1,1), \vec{P}_2 = (1,-1,-1), \vec{P}_3 = (-1,1,-1)$ e $\vec{P}_4 = (-1, -1, 1); \ \vec{N}: \ \vec{N}_1 = -\vec{P}_1, \ \vec{N}_2 = -\vec{P}_2, \ \vec{N}_3 = -\vec{P}_3$ e $\vec{N}_4 = -\vec{P}_4$ [40]. Maiores detalhes sobre a construção destas trajetórias são fornecidos no próximo capítulo.

Uma vez que a trajetória é obtida, representa-se o deslocamento do cami-

nhante (configuração gerada) com o vetor deslocamento, que é a soma vetorial de cada passo entre pares de sítio adjacentes:

$$\vec{R}_N = \vec{u}_1 + \vec{u}_2 + \cdots \vec{u}_N,$$
 (2.1)

onde \vec{u}_i é o deslocamento no *i*-ésimo passo. A distância quadrática ponta-a-ponta mede o deslocamento quadrático do caminhante em relação à origem, matematicamente

$$\vec{R}_{N,e}^2 = \vec{R}_N \cdot \vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j.$$
(2.2)

O raio de giração para uma estrutura com N passos, no caso, N + 1 sítios vale

$$\vec{R}_{N,g}^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} (\vec{R}_i - \vec{R}_{N,cm})^2, \qquad (2.3)$$

onde a posição do centro de massa, para sítios com mesma massa, vale $\vec{R}_{N,cm} = \sum_{i=1}^{N+1} \vec{R}_j / (N+1).$

A média configuracional destas grandezas é representada por $\langle \vec{R}_{N,x}^2 \rangle_N$, com $x \in \{e, g\}^1$. O subíndice N do símbolo de média, $\langle \rangle$, denota o número de passos do ensemble de trajetórias, onde a média é calculada. O subíndice j de $\vec{R}_{j,x}$ denota em qual posição a média está sendo calculada, variando de j = 1 até j = N. Para uma simulação onde Γ_N configurações (trajetórias) são geradas, a média

$$\langle \vec{R}_{N,x}^2 \rangle_N = \frac{1}{\Gamma_N} \sum_{k=1}^{\Gamma_N} \vec{R}_{N,x}^{2(k)}$$
 (2.4)

é válida quando a probabilidade de gerar cada configuração é mesma, caso contrário, pesos devem ser utilizados para fornecer o valor correto da média. De modo geral, espera-se para caminhadas aleatórias que

$$\langle \vec{R}_{N,x}^2 \rangle_N \sim A_x N^{2\nu_0}, \qquad (2.5)$$

onde ν_0 é o expoente principal. Para a caminhada aleatória simples em rede, passos independentes sem restrição de visitação, $\nu_0 = 1/2$ [41].

 $^{{}^{1}}e$ representa a distância ponta-a-ponta, enquanto g é o raio de giração

O comprimento de persistência, o qual denominamos λ_N , é definido como a média das projeções da distância ponta-a-ponta na direção do primeiro passo [42],

$$\lambda_N = \frac{\langle \vec{u}_1 \cdot \vec{R}_N \rangle_N}{|\vec{u}_1|} = \sum_{j=1}^N \langle \hat{u}_1 \cdot \vec{u}_j \rangle_N.$$
(2.6)

Esta grandeza mede o quanto a configuração de N passos persiste na direção de \vec{u}_1 . Salientamos que esta não é a única definição para o comprimento de persistência. Para um dos modelos apresentados a seguir, o decaimento da correlação entre dois versores distantes um comprimento de contorno s um do outro é $\langle \vec{u}(l).\vec{u}(l+s) \rangle \propto \exp(-s/\ell_p)$, ℓ_p também é denominado comprimento de persistência.

2.3 A Relação da SAW com a Física de Polímeros

Um polímero é uma molécula longa que consiste de unidades repetidas, chamadas de monômeros. Tanto os polímeros sintéticos (plásticos), quanto os polímeros biológica/naturais (DNA e proteínas) são de extrema relevância [43]. O uso de modelos de caminhada aleatória para descrever polímeros é geralmente feito para aqueles com arquitetura linear [18] (sem cadeias laterais, estruturas do tipo folha ou formação de *loops*) em uma classificação conhecida como *Random Coil* [43]. Em solventes, o *Random Coil* têm as unidades monoméricas ligadas, mas orientadas de forma aleatória, levando à distribuição estatística de conformações para polímeros de mesmo comprimento de contorno [44], surgindo daí a ideia de representação pelas caminhadas aleatórias.

O modelo mais fundamental que "captura" as propriedades conformacionais é a caminhada aleatória simples em rede, a qual pode ser descrita por um caminhante que escolhe, aleatoriamente e com igual probabilidade, um sítio adjacente para ser visitado [41]. Não há nenhum tipo de restrição, quanto à direção e reocupação de sítios e passos, $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N \propto \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N \sim N$. O próximo avanço é considerar a restrição do ângulo de ligação, originando o modelo da cadeia de rotação livre, do inglês *freely rotating chain* (FRC) [42]. Neste modelo o ângulo de ligação θ é fixo, como ilustrado na Fig. 2.3. Em comparação com a caminhada aleatória, para $N \gg 1$, o raio de giração quadrático e a distância quadrada são modificados pelo fator $[1 + \cos(\theta)]/[1 - \cos(\theta)]$. O modelo FRC pode ser generalizado para o



Figura 2.3 – Representação da cadeia de rotação livre por meio de uma caminhada com o ângulo de ligação fixo θ . O ângulo de rotação, ou torção φ pode assumir qualquer valor entre 0 e 2π com igual probabilidade.

caso onde o ângulo θ e tamanho do passo tendem a zero, um limite do contínuo, com o comprimento de contorno L_c fixo [43]. L_c é definido como o comprimento máximo da caminhada/polímero. O novo modelo é conhecido como worm like chain (WLC), amplamente utilizado para caracterizar diversos polímeros reais [33, 34]. O modelo WLC apresenta uma grandeza característica, o comprimento de persistência ℓ_p definido pelo decaimento exponencial $\langle \vec{u}(l).\vec{u}(l+s) \rangle$. As médias são escritas em termos desta grandeza, como exemplo, a distância quadrática ponta-ponta pode ser escrita como:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = 2\ell_p L_c - 2\ell_p^2 \left[1 - \exp\left(\frac{-L_c}{\ell_p}\right) \right], \qquad (2.7)$$

comportando-se como L_c^{ν} . No limite $L_c \gg \ell_p$, recuperamos o modelo da caminhada aleatória, enquanto que para $L_c < \ell_p$ encontramos uma caminhada do tipo balística. Note que a Eq. 2.7 permite interpolar valores arbitrários de ν . Um dos motivos do modelo WLC ser amplamente utilizado é a descrição de semiflexibilidade [43], assim como a facilidade de ajustar dados experimentais. Os modelos RW, FRC e WLC são considerados ideais, por não incluírem a interação entre os monômeros, nem mesmo o vínculo de volume excluído. Neste último caso é que modelos de caminhada aleatória com restrição de visitação são necessários, tal como SAW e SAT. Há diversos exemplos, como certos tipos de **DNA**, onde o expoente ν_0 tem o mesmo valor da SAW, em duas e/ou três dimensões. Tal condição ocorre para moléculas grandes em relação ao comprimento de persistência ℓ_p (interações por exclusão de volume mais favoráveis) em um bom solvente [33, 45, 46]. Há inclusive casos nos quais a distribuição das grandezas conformacionais, a distância quadrática ponta-a-ponta segue a estatística da SAW [47]. Em alguns estudos é necessário considerar o modelo WLC corrigido por um fator de exclusão de volume [48, 49, 50].

2.4 Número de SAWs e Regra de Escala

A simplicidade do modelo da caminhada autorrepulssiva não se reflete no estudo de comportamento de escala das grandezas conformacionais. Muitas questões básicas ainda permanecem sem solução matemática rigorosa. Por exemplo, determinar o número c_N de configurações distintas é uma tarefa complexa e demorada. Utilizando algoritmos de enumeração exata, implementados computacionalmente, gerou-se o conjunto c_N para trajetórias com até N = 79 [23] na rede quadrada e N = 36 [24] na rede cúbica, têm o número c_N definido.

Não há fórmula analítica fechada para determinar c_N , $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ ou $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$. Contudo, é possível fornecer estimativas para essas grandezas por meio da definição de desigualdades. Um exemplo é o cálculo de c_N . Em termos da rede quadrada, há $c_1 = 2d$ opções para o primeiro passo, $c_2 = 2d(2d - 1)$ para o segundo passo, $c_3 =$ $2d(2d - 1)^2$ para o terceiro passo. No quarto passo $2d(2d - 1)^3$ é apenas o estimador do limite superior de c_4 , pois nem todos os trajetos possíveis são autorrepulsivos. O valor $c_N = 2d(2d - 1)^{N-1}$ representa apenas o limite superior de SAWs com Npassos. Um limite inferior pode ser definido quando escolhe-se apenas entre as ddireções e um único sentido, de modo que

$$d^N < c_N < 2d(2d-1)^{N-1} \tag{2.8}$$

é uma estimativa para o número de configurações [26].

Para as grandezas conformacionais, há o cálculo bem conhecido de Flory [18], que considera a competição de dois fatores: (i) o efeito de volume excluído que tende a expandir a cadeia e (ii) contribuição entrópica que favorece a compactação do caminho de N passos [1] (trajetórias muito esticadas são pouco prováveis). O cálculo considera que todos os monômeros têm, em média, a mesma probabilidade de interação por exclusão de volume com os demais (cálculo do tipo campo médio) resultando na estimativa

$$\nu_{Flory} = \frac{3}{d+2},\tag{2.9}$$

do expoente ν_0 , onde d = 2, 3 é a dimensionalidade. A Eq. 2.9 fornece uma estimativa razoável para o expoente ν_0 da SAW, contudo a regra de escala das grandezas conformacionais para SAW não é tão simples como a Eq. 2.5 prevê.

Da equivalência com o modelo n vetorial e de argumentos de renormalização e teoria de campo, espera-se a seguinte expansão para os observáveis [19]

$$\langle \mathcal{O} \rangle_N = A_{\mathcal{O}} N^{\alpha} \left(1 + \frac{a_{\mathcal{O}}^{(0)}}{N} + \frac{a_{\mathcal{O}}^{(1)}}{N^2} + \dots + \frac{b_{\mathcal{O}}^{(0)}}{N^{\Delta_1}} + \frac{b_{\mathcal{O}}^{(1)}}{N^{\Delta_1+1}} + \dots + \frac{c_{\mathcal{O}}^{(0)}}{N^{\Delta_2}} + \frac{c_{\mathcal{O}}^{(1)}}{N^{\Delta_2+1}} + \dots \right), \quad (2.10)$$

onde a regra de escala é dominada pelo expoente α , enquanto as constantes $a_{\mathcal{O}}^{(i)}, b_{\mathcal{O}}^{(i)}$ e $c_{\mathcal{O}}^{(i)}$ dependem do observável em questão. As correções do tipo N^{-k} , com k inteiro são as correções do tipo analíticas, enquanto os termos $N^{-(\Delta_i+k)}$ com $\Delta_i < \Delta_{i+1}$ e i, k inteiros positivos são as correções não-analíticas. O expoente α , assim como os valores de Δ_i , e as amplitudes $A_{\vec{R}_e}/A_{\vec{R}_g}, b_{\vec{R}_e}^{(0)}/b_{\vec{R}_g}^{(0)}$... são universais, ou seja, não dependem de detalhes microscópicos, tal como o tipo de rede. Em geral, as médias das grandezas são apresentadas de maneira simplificada, apenas com os termos de correção mais relevantes, para a distância quadrática e raio de giração

$$\langle \vec{R}_{N,x}^2 \rangle_N = A_{\vec{R}_x} N^{2\nu_0} (1 + a_{\vec{R}_x}^{(0)} N^{-1} + b_{\vec{R}_x}^{(0)} N^{-\Delta_1}).$$
 (2.11)

A regra de escala para o número c_N de configurações para uma SAW com N passos é dada por

$$c_N = A_{c_N} \mu^N N^{\gamma - 1} (1 + a_{c_N}^{(0)} N^{-1} + b_{c_N}^{(0)} N^{-\Delta_1}), \qquad (2.12)$$

onde μ é a constante de conectividade e γ é o expoente entrópico. A estimativa destes expoentes e constantes é sumarizada na Tab. 2.1

As estimativas da Tab. 2.1 podem ser obtidas por meio de ajustes não lineares. Tais ajustem fornecem bons resultados. No entanto, a análise de expoentes por gráficos de extrapolação permite entender em maiores detalhes como o expoente está sendo afetado pela finitude do sistema e para qual valor ele converge quando $N \to \infty$. Na próxima seção apresentamos o ferramental mínimo para realizar tal análise, a qual é empregada no Cap. 5 para o modelo SAT.

Tabela 2.1 – Tabela com os valores dos expoentes para duas e três dimensões. Tais expoentes foram obtidos de forma exata e/ou numérica. Para maiores detalhes, consulte a Ref. [26].

d	2	3
$ u_0$	3/4	0,587597(7)
Δ_1	3/2	0,52(12)
μ	2,63816(12)	4,684043(12)
γ	43/32	1,1608(3)

2.5 Método de Estimativa de Expoentes e Constantes

Apesar da impressão de detalhamento que a Eq. 2.10 passa, é praticamente impossível obter os expoentes e constantes multiplicativas dos termos da correção de segunda ordem, N^{-2} e $N^{-\Delta_1-1}$, pois seus efeitos diminuem muito rápido. Por outro lado, as correções de primeira ordem, proporcionais à N^{-1} e $N^{-\Delta_1}$ governam a taxa de convergência do expoente principal α em simulações numéricas. Iniciamos reduzindo a Eq. 2.10 à forma

$$\langle \mathcal{O} \rangle_N = A_{\mathcal{O}} N^{\alpha} (1 + a_{\mathcal{O}}^{(0)} N^{-1} + b_{\mathcal{O}}^{(0)} N^{-\Delta_1})$$
 (2.13)

e agrupando os termos $CE(N) = a_{\mathcal{O}}^{(0)} N^{-1} + b_{\mathcal{O}}^{(0)} N^{-\Delta_1}$ para simplificar a notação. Ao calcular o logaritmo da razão $\langle \mathcal{O} \rangle_N / \langle \mathcal{O} \rangle_{N-1}$ obtemos

$$\alpha + \frac{\ln[(1 + CE(N))/(1 + CE(N-1))]}{\ln[N/(N-1)]} = \frac{\ln[\langle \mathcal{O} \rangle_N / \langle \mathcal{O} \rangle_{N-1}]}{\ln[N/(N-1)]}.$$
 (2.14)

O objetivo é encontrar o valor do expoente principal com alta precisão, eliminando a dependência com o número de passos. Para atingir tal objetivo, o termo dependente de N à esquerda da Eq. 2.14 deve ser simplificado. Para $N \gg 1$, $\ln[N/(N-1)] \approx 1/N$ e invertendo a razão das correções de escala chegamos em $([1 + CE(N - 1)]/[1 + CE(N)] \approx (b\Delta_1 N^{-\Delta_1 - 1} + cN^{-2})/(1 + bN^{-\Delta_1} + cN^{-1}))$. Como $bN^{-\Delta_1} + cN^{-1}$ converge para zero, quando $N \to \infty$, obtemos

$$\ln\left[\frac{1+CE(N)}{1+CE(N-1)}\right] \approx -\ln\left[1+\frac{b\Delta_1 N^{-\Delta_1}}{N}+\frac{cN^{-1}}{N}\right] \approx -\frac{b\Delta_1 N^{-\Delta_1}}{N}-\frac{cN^{-1}}{N},$$
(2.15)

onde a aproximação $\ln(1 + x) \approx x$, para $x \ll 1$, foi empregada. Em termos da Eq. 2.15, a Eq. 2.14 pode ser reescrita como

$$\alpha(N) = \frac{\ln[\langle \mathcal{O} \rangle_N / \langle \mathcal{O} \rangle_{N-1}]}{\ln[N/(N-1)]} = \alpha - \frac{b\Delta_1}{N^{\Delta_1}} - \frac{c}{N^1}, \qquad (2.16)$$

onde $\alpha(N)$ é conhecido como expoente efetivo, o qual é muitas vezes fornecido em experimentos numéricos cuja precisão não permite ajustes com as correções de escala. Para entender as implicações da Eq. 2.16, inicialmente consideramos $\Delta_1 > 1$. Nesse caso um gráfico de extrapolação $\nu(N) \times (1/N)$ para $N \to \infty$ fornece o valor do expoente α procurado. Caso $\Delta_1 < 1$, uma curva de extrapolação $\alpha(N)$ contra 1/Nleva a uma estimativa incorreta de α . Esse tipo de gráfico é conhecido como curva de extrapolação, sendo empregado em outros problemas que envolvem fenômenos críticos. No Cap. 5 apresentamos a estimativa da razão $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N / \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$.

De maneira análoga à determinação do expoente α , podemos determinar a constante de conectividade μ [16]. Considerando $c_N = A_{c_N} \mu^N N^{\gamma} [1 + aN^{-1} + bN^{-\Delta_1}]$ e utilizando a razão c_{N+1}/c_N obtemos a seguinte expressão de $\mu(N)$:

$$\mu_N = \mu \left(1 + \frac{\gamma}{N} - \frac{bN^{-1}}{N} - \frac{cN^{-\Delta_1}}{N} \right) \approx \mu + \frac{\mu\gamma}{N}.$$
(2.17)

Note que na Eq. 2.17, a correção mais relevante está associada à parcela γ/N , pois as próximas correções são $\propto N^{-2} \propto N^{-\Delta_1-1}$ (devemos lembrar que $\Delta_1 > 0$).

O gráfico de extrapolação é uma ferramenta robusta para estimar o expoente principal. Contudo séries de dados muito pequenas, ou a falta de conhecimento dos termos de correção podem comprometer a estimativa correta, como ocorre na Ref. [51]. Em vistas deste problema, assim como as estimativas inconsistentes de λ_N para a SAW, descrevemos no Cap. 4 um método distinto que permite analisar o comportamento de escala de grandezas conformacionais com caminhadas curtas, fornecendo boas estimativas para os expoentes.

2.6 Conclusão

Neste capítulo, definimos o modelo da SAW e SAT, a rede onde as caminhadas são geradas e a conexão destes modelos com a Física de Polímeros. Descrevemos as grandezas conformacionais e as respectivas regras de escala, expoentes e razões universais. Finalizamos com o método de extrapolação para obtenção de expoentes e constantes. O próximo capítulo é dedicado à descrição e caracterização de algoritmos para gerar os caminhos autorrepulsivos.

Capítulo 3

Geração de SAWs

Neste capítulo, tratamos dos métodos de simulação Monte Carlo utilizados para gerar SAWs e SATs. Inicialmente, definimos os métodos de amostragem empregados pelos algoritmos que utilizamos, são eles a amostragem simples e amostragem Markoviana. Com relação à estes métodos, discutimos o procedimento para análise do erro padrão da média, dando ênfase à autocorrelação. Na sequência, definimos a abordagem e as características de quatro algoritmos. O primeiro, conhecido como caminhada aleatória não reversa, do inglês non-reversed random walk (NRRW) utiliza amostragem simples, mas é muito ineficiente para gerar as SAWs/SATs, sendo utilizado apenas para conferir resultados de métodos mais elaborados. Na sequência, apresentamos o algoritmo de Rosembluth, que é a base de um método muito eficiente, conhecido como PERM. Apresentamos o algoritmo de pivotamento por último. O método do Pivô é mais eficiente em comparação aos algoritmos citados acima, para gerar estimativas de grandezas conformacionais globais, tais como $\lambda_N, \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N \in \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$. Essa característica motivou a seleção do algoritmo do pivô para a geração dos dados desta tese. Finalmente, detalhamos a implementação do algoritmo de pivô fornecemos para as cinco redes regulares utilizadas nesta tese: hexagonal, quadrada, triangular, diamante e cúbica.

3.1 Simulação e Estimativa de Erros

O método de Monte Carlo, a grosso modo, permite obter estimativas de integrais (médias de observáveis) por meio de amostragem aleatória das configurações do sistema de interesse. O método Monte Carlo é dividido em categorias de acordo com o técnica de amostragem utilizada. Os métodos principais utilizados nesta tese são:

- Amostragem Simples. Neste método, cada uma das amostras é gerada independentemente das demais. A principal vantagem é uma análise de erros (incerteza estatística do observável) simplificada e
- Amostragem Markoviana. Este método é mais conhecido como MCMC, do inglês Markov chain Monte Carlo. Aqui, as amostras são geradas sucessivamente. A partir de uma dada configuração, uma nova configuração é gerada e assim sucessivamente. O resultado é uma série temporal de dados correlacionados e a análise do erro requer mais cuidado.

O procedimento para o cálculo do erro de um dado observável \mathcal{O} depende da definição de média amostral

$$\bar{\mathcal{O}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \mathcal{O}_j, \qquad (3.1)$$

cujo valor flutua de acordo com a variância da média amostral $\sigma_{\bar{\mathcal{O}}}^2 = \langle [\bar{\mathcal{O}} - \langle \bar{\mathcal{O}} \rangle]^2 \rangle = \langle \bar{\mathcal{O}}^2 \rangle - \langle \bar{\mathcal{O}} \rangle^2$. A variância amostral pode ser escrita em termos da Eq. 3.1 como

$$\sigma_{\bar{\mathcal{O}}}^2 = \frac{1}{N^2} \left[\sum_{i=1}^N (\langle \mathcal{O}_i^2 \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle^2) + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle \right].$$
(3.2)

O caso mais simples da Eq. 3.2 corresponde às variáveis aleatórias independentes, ou seja, $\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle = \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle$, resultando em

$$\sigma_{\bar{\mathcal{O}}}^2 = \frac{1}{N^2} \left[\sum_{i=1}^N \langle \mathcal{O}_i^2 \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle^2 \right] = \frac{1}{N} [\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2].$$
(3.3)

Na obtenção desta equação, assumimos a invariância temporal, onde $\langle O_i^2 \rangle - \langle O_i \rangle^2 = \langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2$ para $\forall i$. A raiz positiva da Eq. 3.3 é o erro padrão da média para simulações Monte Carlo onde cada elemento da amostra é obtido de forma independente. Para o caso onde não há independência entre amostras, assim como no método de Monte Carlo Markoviano, devemos tratar o segundo termo da Eq. 3.2, que leva à seguinte expressão

$$\sigma_{\bar{\mathcal{O}}}^2 = \frac{\sigma_{\mathcal{O}_i}^2}{N} \left[1 + 2\sum_{k=1}^N \frac{\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_{i+k} \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_{i+k} \rangle}{\langle \mathcal{O}_i^2 \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle^2} \left(1 - \frac{k}{N} \right) \right]$$
(3.4)

o valor k é o intervalo entre os pontos em que a correlação está sendo calculada, caso não exista correlação, a expressão anterior se reduz à Eq. 3.3 pois $\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_{i+k} \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_{i+k} \rangle = 0$. Os valores i + k da Eq. 3.4 estão restritos à i + k = N e para um grande conjunto de dados a correção (1 - k/N) é em geral desconsiderada, pois $k \ll N$. O termo definido como

$$A(k) = \frac{\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_{i+k} \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_{i+k} \rangle}{\langle \mathcal{O}_i^2 \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle^2}$$
(3.5)

é conhecido como autocorrelação, enquanto

$$\tau_{int,\mathcal{O}} = \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{N} A(k) \left(1 - \frac{k}{N}\right)$$
(3.6)

é conhecido como o tempo integrado de autocorrelação. Reescrevendo a Eq. 3.4 em termos da Eq. 3.6 temos:

$$\sigma_{\bar{\mathcal{O}}}^2 = \frac{2\tau_{int,\mathcal{O}}\,\sigma_{\mathcal{O}_i}^2}{N} \tag{3.7}$$

torna-se claro que a autocorrelação leva as estatísticas a um número efetivo de amostras "independentes", $N_{eff} = N/2\tau_{int,\mathcal{O}}$. O valor do tempo de autocorrelação integrado deve ser estimado para cada observável. O comportamento de $\tau_{int,\mathcal{O}}$ em função do tamanho do sistema, número de sítios ou passos da caminhada, permite determinar quantas configurações devem ser descartadas antes de considerar a próxima para o cálculo da média. As maneiras de estimar a autocorrelação são abordadas na seção seguinte.

3.2 Determinação da Função de Autocorrelação

Há mais de uma maneira de estimar o tempo de autocorrelação em uma simulação Monte Carlo. Vamos abordar 2 opções. Um fato relevante que deve ser lembrado é que o sistema deve ser termalizado antes que os dados sejam utilizados para o cálculo da autocorrelação. O sistema não deve lembrar-se da condição inicial utilizada na simulação¹. A primeira abordagem consiste em um método gráfico. Devido à característica Markoviana do MCMC parte-se do pressuposto que

 $^{^{1}}$ Como exemplo, considere a simulação do modelo de Ising, em geral parte-se de uma configuração onde todos os *spins* estão alinhados, a qual é uma configuração factível apenas para temperaturas próximas de zero.

a autocorrelação decai exponencialmente. Neste caso típico, a função de correlação é composta por um somatório de exponenciais, oriunda de modos distintos de decaimento, de modo que $A(k) = \sum_{i=0}^{\infty} c_{i,\mathcal{O}} e^{-t/\tau_i}$. Para um dado τ_i

$$\tau_{int,\mathcal{O}} \simeq \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{N} A(k) = -\frac{1}{2} + \sum_{k=0}^{N} e^{(-1/\tau_i)^k} = \frac{1}{2} + \frac{1 - (e^{-1/\tau_i})^{N+1}}{1 - e^{-1/\tau_i}} \approx -\frac{1}{2} + \tau_i, \quad (3.8)$$

onde foi utilizada a condição $e^{(-1/\tau_i)^{N+1}} \approx 0$ e $e^{-1/\tau_i} \approx 1 - 1/\tau_i$. O gráfico em escala logarítmica da função A(k) consiste da soma de várias linhas, cada uma contribuindo com o inverso de τ_i . É importante ressaltar que o maior τ_i é quem domina o decaimento de A(k). Há situações onde a autocorrelação não decai exponencialmente, como o caso do algoritmo do pivô que decai como lei de potência, nesta situação o segundo método de cálculo é o mais apropriado.

O segundo método, conhecido como cálculo direto da autocorrelação, consiste em estimar o somatório da Eq. 3.6. O problema que surge ao realizar esse cálculo é saber até qual valor de k_{max} o somatório deve ser realizado. Essa questão surge pois A(k) decai com o aumento de k_{max} , até o ponto de ser difícil distinguir se A(k) é realmente autocorrelação ou se é dominado por flutuações estatísticas. Se A(k) for uma exponencial pura é suficiente considerar $k_{max} = 4\tau_{int,\mathcal{O}}$, pois $e^{-4} \approx 2\%$. Uma maneira de escolher k_{max} é apresentada na Ref. [52] e consiste em um compromisso entre o viés de subestimar $\tau_{int,\mathcal{O}}$ e o erro associado a essa estimativa,

$$Var(\tau_{int,\mathcal{O}}) \approx \frac{2(k_{max}+1)\tau_{int,\mathcal{O}}^2}{N},$$
(3.9)

onde N é o tamanho da série de dados. A Eq. 3.9 nos mostra que quanto menor k_{max} , menor a variância, porém o viés na estimativa aumenta; quanto maior k_{max} , menor o viés e maior a variância. Após essa breve introdução sobre análise de erros, apresentamos os algoritmos codificados para a geração das SAWs.

3.3 Caminhada Aleatória não Reversa

A forma mais simples de gerar SAWs com N passos é gerar caminhadas aleatórias ordinárias (RW), do inglês *Random Walk*² e descartar aquelas que não são SAWs. A chance de gerar caminhadas mais longas aumenta ao guardar a direção e sentido do último passo. O caminhante que foi do sítio $\omega_{i-1} \rightarrow \omega_i$ no *i*-ésimo passo não pode, no (*i*+1)-ésimo passo, ir do sítio $\omega_i \rightarrow \omega_{i-1}$, ou seja, passos imediatamente reversos são proibidos. Esse método é conhecido como caminhada aleatória não reversa, do inglês *Non-Reversed Random Walk* (NRRW) [25]. Em cada passo, há z - 1 vizinhos disponíveis, e a probabilidade da trajetória ser uma SAW após Npassos decai exponencialmente:

$$p_N^{NRRW} \approx \left(\frac{\mu}{z-1}\right)^N N^{\gamma-1} \approx e^{-\lambda N} N^{\gamma-1}$$
 (3.10)

onde $\lambda = \ln(z - 1/\mu)$ é conhecida como constante de atrito e z o número de coordenação da rede. O decaimento exponencial da probabilidade de geração de uma SAW é conhecido como problema de atrito, o qual inviabiliza a obtenção de boas estatísticas para caminhadas com N > 100 passos (ver Fig. 3.2). Apesar da ineficiência, esse algoritmo produz cada configuração do *ensemble* com igual probabilidade e descorrelacionadas umas das outras. Frequentemente seus dados servem de parâmetro de comparação para outros algoritmos em desenvolvimento.

3.4 O Algoritmo de Rosenbluth

O algoritmo de Rosenbluth (RR) para obtenção de SAWs pode ser encarado como uma melhoria do algoritmo da caminhada aleatória não reversa. A implementação é similar e a ideia fundamental é evitar auto intersecções, ao impor que o caminhante visite apenas sítios adjacentes da rede que não estão ocupados [54]. Diferentemente do algoritmo NRRW, cada configuração gerada pelo método de Rosenbluth tem probabilidade que depende da configuração em particular e vale $P_N^{RR} = 1/W(N)$, com

$$W(N) = \prod_{i=0}^{N} \sigma_i, \qquad (3.11)$$

 $^{^2 {\}rm Caminhadas}$ em rede com direção e sentido do passo totalmente aleatório, muito conhecido como caminhada do bêbado [53].

onde σ_i é a atmosfera do *i*-ésimo vértice. A atmosfera de uma configuração é o número de alternativas pelas quais a caminhada pode continuar a crescer, vale 4 para a RW em uma rede quadrada, pois o caminhante tem sempre quatro sítios disponíveis para visitar no próximo passo. Para a SAW, na rede quadrada, a atmosfera vale 4 no primeiro passo, zero quando o caminhante está armadilhado e 1, 2 e 3 para estágios intermediários, assim como ilustrado na Fig. 3.1.



Figura 3.1 – Duas trajetórias com N = 13 passos geradas pelo algoritmo de Rosenbluth. (a) O peso desta configuração é $W_a(13) = 4 \times 3^8 \times 2^3 \times 1$. (b) O peso desta configuração é $W_b(13) = 4 \times 3^7 \times 2^4 \times 1$. Apesar do número de passos ser o mesmo, a caminhada (b) tem mais chance de ocorrer,

As etapas do algoritmo de Rosenbluth são:

- 1. defina o vértice inicial $\omega_0 = \{0, \dots, 0\}$ e atribua o peso W(0) = 1;
- 2. escolha ω_1 entre os vértices adjacentes de ω_0 com igual probabilidade, atribua o peso igual ao número de coordenação da rede;
- 3. escolha o vértice ω_i , $i \ge 2$, sorteando aleatoriamente entre os σ_{i-1} vizinhos não ocupados de ω_{i-1} com probabilidade $1/\sigma_{i-1}$;
- 4. caso $\sigma_{i-1} = 0$, o caminhante está armadilhado, uma nova configuração deve ser iniciada no passo 1;
- 5. atualize o peso da configuração, $W(i) = W(i-1)\sigma_{i-1}$ e
- 6. repita os passos 2 à 5 até a caminhada atingir N passos.

Tal algoritmo leva a um aumento significativo da chance de obter trajetórias autorrepulssivas mais longas em comparação com o algoritmo NRRW, como ilustrado da Fig. 3.2. O valor médio do peso de um conjunto Ω de configurações com N passos é:

$$\langle W(N) \rangle_N = \sum_{\Omega} P_N^{(\Omega)} W_{\Omega}(N),$$
 (3.12)

para o caso em que $\Omega = c_N$ temos $\langle W(N) \rangle_N \equiv c_N$, quando M configurações distintas são obtidas de uma simulação Monte Carlo, a equação

$$\langle W(N) \rangle_N = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M W_i(N) \tag{3.13}$$

é um estimador, que converge para c_N , conforme $M \to \infty$. As caminhadas que são armadilhadas, atmosfera zero, devem ser contabilizadas com peso nulo [55]. Contudo, o algoritmo de Rosenbluth permite estimar qualquer grandeza conformacional de interesse $\langle \mathcal{O}_N \rangle_N$, respeitando-se o peso de cada configuração

$$\langle \mathcal{O}_N \rangle_N = \frac{\sum_{i=1}^M W_i(N) \mathcal{O}_i}{\sum_{i=1}^M W_i(N)}.$$
(3.14)

Como as configurações são estatisticamente independentes, a variância em torno de $\langle \mathcal{O}_N \rangle_N$ pode ser calculada com o uso da Eq. 3.3.



Figura 3.2 – Comparação entre a probabilidade de gerar uma SAW com o algoritmo NRRW e o algoritmo de Rosenbluth, o qual apresenta uma melhora significativa na chance de gerar caminhos mais longos.

O algoritmo de Rosenbluth sofre de dois problemas: (i) atrito da caminhada devido à configurações armadilhadas e (ii) a dispersão dos pesos chega ao ponto em que poucas caminhadas dominam as estatísticas. O segundo problema compromete a estimativa precisa de grandezas conformacionais.

3.5 O Algoritmo PERM

Ambos os problemas do método de Rosenbluth podem ser mitigados ao introduzir a estratégia de "poda" e "enriquecimento", que visa controlar W(N). Esse algoritmo, abaixo descrito, é denominado *Pruned-enriched Rosenbluth method* (PERM) [56]. Caminhadas com peso alto tem cópias adicionadas com peso reduzido, enquanto caminhadas com peso baixo são descartadas probabilisticamente, caso sejam mantidas no *ensemble*, devem ter seu peso aumentado. A definição de peso "alto" e "baixo" depende dos valores limítrofes $W^+(N)$ e $W^-(N)$. Se no *i*-ésimo passo $W(i) > W^+(i)$ então k cópias da caminhada são adicionadas com o respectivo peso W(i) = W(i)/(k + 1), onde k = 1 é um valor tipicamente utilizado [57]. Se no *i*-ésimo passo $W(i) < W^-(i)$, sorteia-se um número aleatório r, para r < 1/qa caminhada é finalizada, com probabilidade complementar a trajetória é mantida, com o peso W(i) = qW(i), geralmente q = 2 é utilizado. O algoritmo para essa caminhada é dado por:

- 1. defina os limiares de peso $W^+(i) \in W^-(i)$ e os valores $k \in q$;
- 2. defina o vértice inicial $\omega_0 = \{0, \dots, 0\}$ e atribua o peso W(0) = 1 e o segundo vértice ω_1 entre os vértices adjacentes de ω_0 , atualize o peso da configuração;
- 3. escolha o vértice ω_i , $i \ge 2$, sorteando aleatoriamente entre os σ_{i-1} vizinhos não ocupados de ω_{i-1} , com probabilidade $1/\sigma_{i-1}$;
- caso σ_{i-1} = 0, o caminhante está armadilhado, então uma nova configuração deve ser iniciada no passo 2. Caso contrário atualize o peso da configuração, W(i) = W(i-1)σ_{i-1};
- 5. se a caminhada atingiu N passos, inicie uma nova trajetória a partir de 2;
- 6. se W(i) < W⁻(i), defina W(i) = 0 com probabilidade 1/q e inicie uma caminhada em 2, caso contrário defina W(i) = qW(i) e continue a partir do passo 3 e se W(i) > W⁺(i), crie k 1 cópias da caminhada, cada uma com peso



Figura 3.3 – Geração de SAWs com o algoritmo PERM. E indica o processo de enriquecimento, enquanto P significa poda. A este conjunto de caminhadas que são geradas a partir da caminhada iniciada no passo i = 0 é atribuído o nome *tour*. Dentro de um *tour* as caminhadas são correlacionadas, enquanto as trajetórias pertencentes a *tours* diferentes são descorrelacionadas.

W(i) = W(i)/(k+1), cresça a trajetória de cada cópia até atingir o tamanho de N passos.

Os limiares $W^-(N)$ e $W^+(N)$ são escolhidos com relação à estimativa do peso médio

$$W^{+}(N) = C^{+}\langle W_{N} \rangle \quad e \quad W^{-}(N) = C^{-}\langle W_{N} \rangle \tag{3.15}$$

onde C^+ e C^- são constantes; uma boa escolha para seus valores é $C^+/C^- \approx 10$. O processo de poda e enriquecimento gera uma série de trajetórias com N passos que compartilham, em parte, alguns sítios visitados em comum, assim como ilustrado na Fig. 3.3. A definição dos limiares da Eq. 3.15 requer que a estimativa $\langle W_i \rangle$, para 1 < i < N passos, seja conhecida antes da simulação. Essa estimativa é, em geral, obtida com o método de Rosembluth e depois é refinada conforme novas caminhadas são geradas com o PERM.

O algoritmo PERM é capaz de gerar caminhadas significantemente mais longas com boa estatística, mas introduz autocorrelação, uma vez que várias trajetórias que atingem N passos possuem partes em comum devido ao processo de enriquecimento. Desta forma, apesar da estimativa de c_N e dos observáveis ser a mesma (Eqs. 3.13 e 3.14), o cálculo do erro deve ser corrigido pela autocorrelação.

3.6 O Algoritmo de Pivotamento

O algoritmo de pivotamento é um método de Monte Carlo Markoviano que gera SAWs no ensemble canônico i.e., número fixo de passos, com o sítio inicial e final da trajetória livres (não são fixos a pontos pré-determinados da rede) [58]. A escolha do algoritmo do pivô em nossas simulações deve-se à grande eficiência em amostrar grandezas conformacionais globais de equilíbrio [15]. O nome "Pivô" foi atribuído ao algoritmo pois as trajetórias são geradas por meio de transformações ortogonais de parte da trajetória (rotações, reflexões, etc.) em relação a um ponto fixo, ou pivô, assim como segue:

- inicialize o algoritmo com uma trajetória que respeite a condição autorrepulsiva. Em geral, escolhe-se uma linha reta;
- 2. Escolha um ponto de pivotamento arbitrário da trajetória, $0 < k \leq N 1$;
- escolha um elemento g arbitrário do grupo de simetria G da rede em questão (rotações, reflexões ou combinação de ambas);
- 4. aplique o elemento do grupo de simetria para os sítios $\omega_{k+1}, \dots, \omega_N$ usando ω_k como origem temporária;
- 5. concatene as partes $\omega_1, \dots, \omega_k \operatorname{com} \omega_{k+1}, \dots, \omega_N$, ou seja, teste se a trajetória proposta é uma SAW e
- se não haver intersecção, então uma nova caminhada é obtida, do contrário, a trajetória proposta é rejeitada e retornamos à etapa 2.

O resultado do algoritmo é uma série de trajetórias, como ilustrado na Fig. 3.4.

Ao observar o algoritmo, dois pontos merecem atenção: (i) com qual distribuição de probabilidade devemos escolher o ponto k de pivotamento e (ii) quais são os elementos do grupo de simetria G, e com qual distribuição de probabilidade eles devem ser escolhidos. No estudo detalhado desenvolvido por Sokal e Madras [58], a condição para o algoritmo ser ergódico é escolher os sítios k com probabilidade estritamente positiva ($p_k > 0$ para todo k). Em geral escolhe-se k com probabilidade uniforme³. A escolha da operação de simetria segue a mesma receita, $p_g > 0$ para $g \in G$, com a condição adicional $p_g = p_{g^{-1}}$ para garantir que o balanço detalhado seja respeitado. O grupo de simetria G contempla as transformações que preservam ângulo e tamanho dos vetores; para a rede quadrada bidimensional é o grupo diedral, conhecido como D_4 , que possui oito elementos:

 $^{^3\}mathrm{A}$ distribuição uniforme também foi utilizada na obtenção de dados desta Tese.



Figura 3.4 – Geração de trajetórias com o algoritmo do Pivô para uma caminhada com N = 75 passos. A trajetória é inicialmente um bastão rígido (linha reta), que dobra-se após (a) 5 tentativas de pivotamento e assume uma conformação muito próxima ao obtido com o algoritmo NRRW ou PERM após (b) 50 tentativas de pivotamento.

- identidade (1);
- rotações $\pm 90^{\circ}$ (2);
- rotação $\pm 180^{\circ}$ (1) e
- reflexões nos eixos e diagonais (4),

de modo que a condição $p_g = p_{g^{-1}}$ se reduz, por exemplo, à $p_{+90^\circ} = p_{-90^\circ}$. Para a rede cúbica o grupo é o octaédrico O_h , que tem 48 elementos.

Nos algoritmos de crescimento da caminhada, RR ou PERM, a condição autorrepulsiva é violada quando o caminhante encontra-se armadilhado, i.e. todos o sítios vizinhos ocupados. O problema equivalente no algoritmo do pivotamento é a sobreposição da parte pivotada da trajetória com parte que não sofreu a operação de simetria, fazendo com que muitas tentativas de pivotamento sejam rejeitadas. A taxa de aceitação f vai a zero conforme $N \to \infty$, no entanto, ela decai lentamente de acordo com a lei de potência $\propto N^{-\delta_{SAW}}$, onde espera-se $\delta_{SAW} \approx 0.19$ para rede quadrada e $\delta_{SAW} \approx 0.11$ para a rede cúbica. Em nossos experimentos numéricos, a fração de aceitação comporta-se com $\delta_{SAW} = 0.19759(8)$ e $\delta_{SAW} = 0.1134(1)$ para as redes quadrada e cúbica respectivamente, muito próximo aos valores esperados.

A taxa de aceitação implica que, em média, uma em cada f^{-1} tentativas de pivotamento é bem sucedida. Dessa forma, parece que as estatísticas obtidas com o pivô não são boas. No entanto, uma característica peculiar desse algoritmo, é que cada pivotamento bem sucedido tende a mudar muito a trajetória, assim como o valor dos observáveis globais, tais como $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$. É razoável supor que após alguns pivotamentos bem sucedidos, ordem de $N^{\delta_{SAW}}$, que a trajetória atingiu um novo estado, "descorrelacionado", de modo que o tempo de autocorrelação⁴ comporte-se de maneira inversa à fração de aceitação. Tal fato é confirmado numericamente no gráfico da Fig. 3.5(b).

Por outro lado, é importante observar que esse tempo de correlação decai mais lentamente para observáveis locais, tal como o ângulo entre dois sítios i e j. Esse tempo deve ser N vezes mais lento, uma vez que uma operação de pivotamento bem sucedida entre estes dois sítios ocorre, em média a cada N/f tentativas. Após este tempo, não existindo um modo mais lento de decaimento, a autocorrelação deve cair mais bruscamente. Tal comportamento pode ser visualizado no gráfico de A(k)da Fig. 3.5(a), onde após um decaimento inicial nota-se a reta que origina o $N^{\delta_{SAW}}$ da autocorrelação e finalmente o decaimento mais rápido que lei de potência após o tempo da ordem de N/f. A mesma argumentação é apropriada para descrever o tempo de relaxação, ou termalização, a partir da condição inicial. Realizamos da ordem de $N^{1+\delta_{SAW}}$ tentativas de pivotamento antes de iniciar a coleta de dados para as estatísticas.

A complexidade computacional do algoritmo do pivô é dominada pelo tempo de checagem da sobreposição de sítios. Na implementação original utiliza-se uma estrutura de dados conhecida como tabela Hash, a qual permite inserir e recuperar informação em tempo constante [58]. Nossa implementação do algoritmo de pivotamento utiliza a mesma estrutura de dados e tem complexidade O(N). O algoritmo gera dados para as redes hexagonal, quadrada, triangular, diamante e cúbica. No caso das redes hexagonal e triangular as matrizes de rotação e as coordenadas dos sítios são representadas pelo conjunto dos números reais, que em termos de eficiência e precisão computacionais não levam à uma implementação viável. Há uma forma mais conveniente de implementar os movimentos de pivotamento, onde definimos os versores

$$\ell_1 = (1,0), \ \ell_2 = (1/2,\sqrt{3}/2), \ \ell_3 = (-1/2,\sqrt{3}/2).$$
 (3.16)

 $^{^4\}mathrm{O}$ tempo de autocorrelação é medido em tentativas de pivotamento.



Figura 3.5 – Estudo da autocorrelação para $\vec{R}_{N,e}^2$ na rede quadrada. Em (a) é ilustrado o comportamento de $\ln(A(k))$, dado pela Eq. 3.5, em função da separação k = j - i entre os valores $\vec{R}_N^2(i)$ e $\vec{R}_N^2(j)$ na série de dados para N = 1000. É possível notar 3 regimes distintos de comportamento, incluindo o início, a parte central caracterizada por uma reta e a parte final que apresenta um decaimento acentuado da autocorrelação. O gráfico (b) mostra o crescimento do tempo de autocorrelação como $AN^{\delta'}$, com $\delta' = 0.2593(7)$ obtido como dados indo de N = 400 até N = 4000, observe que o expoente δ' apresenta um valor muito próximo ao expoente da fração de aceitação.

Para cada um destes versores ℓ_i há um correspondente ℓ'_i após a operação de simetria. Por exemplo, uma rotação de 120° do versor ℓ_1 resulta em ℓ_3

$$\begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Para os demais versores temos $\ell_2 \rightarrow -\ell_1$, $\ell_3 \rightarrow -\ell_2$, $-\ell_1 \rightarrow -\ell_3$, $-\ell_2 \rightarrow \ell_1$. Associando-se o índice idx da seguinte forma $\ell_1 = 0$, $\ell_2 = 1$, $\ell_3 = 2$, $-\ell_1 = 3$, $-\ell_2 = 4 \text{ e } -\ell_3 = 5$, a rotação de 120° pode ser definida de acordo com uma regra simples (idx + 2)%6 para encontrar ℓ'_i ⁵. Em resumo, a informação necessária para realizar o movimento de pivô está contida na lista de passos após o ponto de pivotamento. Ainda para a rede hexagonal, a rotação de 240° é realizada de acordo com a regra (idx+4)%6. Para a rede triangular temos a rotação de 60°, realizada com (idx+1)%6, a rotação de 180°, (idx+3)%6, e a rotação de 300°, (idx+5)%6. Em ambas as redes,

 $^{^5\%}$ é o operador resto da divisão de inteiros.

ainda temos as reflexões com relação aos versores: $\ell_1 (6 - idx)\%6$, $\ell_2 (8 - idx)\%6$ e para ℓ_3 temos (10 - idx)%6. Vale mencionar que após a nossa implementação descobrimos que a Ref. [59] usa um artifício análogo.

A construção de um caminho aleatório na rede diamante é feito com dois grupos de vetores \vec{P} : $\vec{P_1} = (1,1,1)$, $\vec{P_2} = (1,-1,-1)$, $\vec{P_3} = (-1,1,-1)$, e $\vec{P_4} = (-1,-1,1)$; \vec{N} : $\vec{N_1} = -\vec{P_1}$, $\vec{N_2} = -\vec{P_2}$, $\vec{N_3} = -\vec{P_3}$ e $\vec{N_4} = -\vec{P_4}$ [40]. Para $i \neq j$, o produto escalar é $\vec{P_i} \cdot \vec{N_j} = 1$, enquanto $|\vec{P_i}| = |\vec{N_i}| = \sqrt{3}$, o ângulo entre dois passos 109, 47° é fixo. A caminhada aleatória não reversa pode ser construída escolhendose alternadamente entre $\vec{P_i}$ e N_j , com $i \neq j$ [60]. O algoritmo de pivotamento é realizado de maneira usual: rotulamos os sítios com índices de zero até N, em seguida escolhe-se o ponto de pivotamento k entre os sítios 1 e N-1. Determina-se $k \in k - 1$, $\ell_i \in \{P_i, N_i\}$, e o conjunto de sítios $\{k + 1, N\}$ é rotacionado em torno de ℓ_i . Estas rotações são feitas de acordo com o seguinte conjunto de matrizes

$$M_{1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ roda em torno de } P_{1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$M_{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ roda em torno de } P_{2} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$
$$M_{3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \text{ roda em torno de } P_{3} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$
$$M_{4} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ roda em torno de } P_{4} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Além destas operações, rotacionamos o sistema com as matrizes M_i^2 , de forma

que utilizamos um conjunto de oito matrizes.

Desenvolvemos o algoritmo NRRW para gerar SAWs, nas redes hexagonal, triangular e diamante com o objetivo de obter estimativas de λ_N e $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$, para comparar com os resultados do algoritmo de pivotamento. Ressaltamos ainda que os dados disponíveis na literatura para as redes mencionadas são escassos. Os dados obtidos para caminhadas com até N = 100-120 passos para as redes bidimensionais corroboram as estimativas do algoritmo de pivotamento. No caso da rede diamante, certificamos que a média é compatível até N = 200 passos.

3.7 Conclusão

Neste capítulo apresentamos alguns algoritmos para a geração de SAWs, dentre os quais destacam-se o PERM e Pivô. Os dados gerados com o algoritmo de pivotamento são utilizados no capítulo seguinte, para obtenção das estimativas de λ_{∞} no modelo SAW. A geração de SATs segue uma regra diferente de checagem da autorrepulsão, como descrito no capítulo. 5. Ainda sobre o algoritmo do Pivô, identificamos uma melhoria na qual as operações de simetria são escolhidas de acordo com o sítio anterior e posterior ao ponto de pivotamento, eliminando a rejeição do novo caminho gerado devido à sobreposição desses dois sítios. Ainda não implementamos essa mudança no nosso algoritmo, mas esperamos uma melhora de cerca de 30% na taxa de aceite para rede a quadrada e 16% para a rede cúbica. Além da melhoria do algoritmo de pivotamento, investimos em um novo método que não sofre problemas de autocorrelação ou uso de pesos, gerando SAWs de maneira eficiente. O método é baseado no crescimento da caminhada que, ao encontrar-se em uma armadilha, escolhe apagar apenas parte da trajetória. Este novo algoritmo carece de estudos e mais testes, constituindo-se como uma perspectiva futura desta tese.

Capítulo 4

O Estudo do Comprimento de Persistência para o Modelo SAW

Neste capítulo, apresentamos os novos resultados para a SAW descritos em dois estudos publicados [30, 31]. Do nosso primeiro estudo [30], apresentamos uma nova grandeza, denominada comprimento de persistência interno, do inglês inner persistence length, (IPL) [30]. A partir do IPL estabelecemos a relação entre o comprimento de persistência, λ_N , e a distância quadrática média. Desta relação, em conjunto com simulações numéricas, descobrimos que o λ_N converge para uma constante λ_{∞} que depende da rede, resolvendo uma série de estimativas controversas [27, 28, 29]. Em termos do IPL, desenvolvemos uma abordagem para estimar os expoentes $\nu_0 \in \Delta_1$ com boa precisão e utilizando caminhadas curtas. As estimativas para o valor assintótico λ_{∞} obtidas na Ref. [30] sofrem de dois problemas: (i) só foi realizada para a rede quadrada e cúbica e (ii) os trajetos estavam limitados a caminhadas como cerca de N = 100 passos. Além dos problemas mencionados, havia uma série de questionamentos sobre as propriedades do comprimento de persistência, dentre as quais estão a investigação de propriedades universais e um entendimento geométrico do comprimento de persistência. Esse conjunto de problemas e questões em aberto motivou o desenvolvimento de um novo estudo [31], onde geramos dados para SAWs de até $N = 10^4$ com boa precisão para as redes: hexagonal, quadrada, triangular, cúbica e de diamante. Com esse novo conjunto de dados corroboramos a convergência de λ_N para uma constante. Colapsamos o comprimento de persistência em termos da grandeza λ_N/λ_∞ e formulamos um *ansatz*, onde o valor assintótico λ_N depende do conjunto de versores da rede e da dimensionalidade. Além disso,

fornecemos uma nova interpretação, em termos geométricos para o comprimento de persistência. Ao final do capítulo, apresentamos nossas conclusões e trabalhos futuros.

4.1 O Comprimento de Persistência Interno

Definimos o comprimento de persistência interno como o valor médio do produto escalar

$$\mathcal{I}_j = \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N. \tag{4.1}$$

Para relacionar \mathcal{I}_j com $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ escrevemos a distância quadrática até o *j*-ésimo passo como $\vec{R}_j^2 = \vec{R}_{j-1}^2 + 2\vec{R}_j \cdot \vec{u}_j - \vec{u}_j^2$; somando essa expressão de j = 1 até j = k, chegamos ao resultado para a distância quadrática média até o *k*-ésimo sítio como $\langle \vec{R}_k^2 \rangle_N = 2 \sum_{j=1}^k \mathcal{I}_j - k$, e para o caso particular k = N, estabelecemos a relação com $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$

$$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = 2 \sum_{j=1}^N \mathcal{I}_j - N \tag{4.2}$$

A relação com λ_N é estabelecida para caminhadas cuja distribuição dos passos é invariante perante transformações ortogonais. Em outras palavras, a distribuição dos passos de ω_0 até ω_N ou de ω_N até ω_0 (caminho inverso) é de tal modo que os conjuntos $\{\vec{R}_N \cdot \vec{u}_N\} = \{\vec{R}_N \cdot \vec{u}_1\}^1$ são iguais. Baseando-se nisso, vale a média configuracional $\langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_1 \rangle_N$ e a Eq. 4.2 pode ser escrita como

$$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N + 2\lambda_N - 1.$$
(4.3)

A Eq. 4.2 é interessante, pois permite estudar a regra de escala de $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ em função de \mathcal{I}_j , além de permitir o estudo de λ_N para caminhadas que obedecem a Eq. 4.3, tal como a caminhada aleatória simples, a SAW e outros modelos correlatos.

Inicialmente, considere o comprimento de persistência interno. É notável que seu gráfico em escala log × log da Fig. 4.1(a) mostra dois comportamentos distintos: (i) uma linha reta de crescimento, com expoente proporcional à $2\nu_0 - 1$, até j_{max} e (ii) posterior decaimento monotônico até j = N, que equivale à λ_N . A parte inicial

¹Essa invariância não vale, por exemplo, para a caminhada do Turista [61], onde a desordem do meio quebra a invariância translacional [62].

que cresce com coeficiente angular proporcional à $2\nu_0 - 1$ nos levou à procura de estimativas confiáveis de ν_0 e Δ_i . Para alcançar tal objetivo, é necessário diminuir a influência do *ensemble* de número de passos. Encontramos um $j_c(N)$ para o qual $\langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$ seja o mesmo para caminhadas com número de passos distintos. Por meio de

$$\Delta R_j(N_2, N_1) = \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_{N_2} - \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_{N_1}, \qquad (4.4)$$

com $N_2 > N_1$ determinamos em [1] que $j_c(N) \sim N/2$ e $j_c(N) \sim N/3$ nas redes quadrada e cúbica, respectivamente. Em outras palavras, devemos utilizar os dados de $\langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$ até j = N/2 e j = N/3 para as redes quadrada e cúbica no ajuste de \mathcal{I}_j pela equação

$$\mathcal{I}_{j} = \beta_{0} + \beta_{1}(j-\tau)^{\varphi} [1 + \beta_{2}(j-\tau)^{-\Delta_{1}} + \cdots], \qquad (4.5)$$

onde τ é conhecida como constante de suavização [63], que representa um deslocamento de N, no caso da Eq. 4.5, com objetivo de minimizar oscilações tipo par-ímpar. Além disso essa constante pode carregar parte de algumas correções analíticas². O ajuste dos dados com a Eq. 4.5 pode ser visualizado no gráfico da Fig. 4.1(b). Encontramos o valor $\nu_0 = 0,5879(4)$ para a rede cúbica, em comparação com o nosso estudo prévio [30], diminuímos a incerteza em uma ordem de grandeza. Para efeitos de comparação, a mesma precisão é obtida para caminhadas com até N = 80000passos com o uso de grandezas tal como $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$, ao passo que o ajuste com o IPL necessitou de apenas N = 800 passos. A possibilidade de obter estimativas acuradas de ν_0 e Δ_1 é o que torna a análise do IPL robusta. A seguir exploramos com mais detalhes o comprimento de persistência.

4.2 O Comprimento de Persistência

O ponto de partida da nossa contribuição ao estudo de λ_N é justamente a Eq. 4.3, que o relaciona com a distância quadrática ponta-a-ponta. O termo $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N - \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N$ parece com a derivada discreta da distância quadrática, mas isso não é verdade. A derivada deve ser calculada considerando os *ensembles* de $N \in N - 1$ passos, ou seja, $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N - \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_{N-1}$, esta diferença comporta-se com

²Isso é facilmente checado pela expansão $(j - \tau)^{\varphi} \sim j^{\varphi}(1 + f_1(\tau, \varphi)/j + f_2(\tau, \varphi)/j^2 + \cdots)$ quando $j \gg 1$.



Figura 4.1 – (a) Colapso de \mathcal{I}_j , em escala log × log, para rede cúbica em caminhadas com N = 200 até N = 800 passos; o *inset* mostra \mathcal{I}_j . (b) Ajuste de $\langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$, para a rede cúbica com N = 200, N = 400 e N = 800, utilizando a Eq. 4.5 onde $\beta_0 = 0,761(2), \beta_1 = 0,181(2), \varphi = 0,1758(4)$ e $\Delta_1 = 0,478(8)$. O *inset* mostra o gráfico dos resíduos. Note que há uma curva de aumento e diminuição do resíduo conforme j = 0 vai até j = N/3. Isso é um grande indicativo que ainda faltam correções de escala. De qualquer modo, os erros nos \mathcal{I}_j são comparáveis ao resíduo, inviabilizando a inserção de mais termos de correção.

a regra de escala $N^{2\nu_0-1}$. Como $\nu_0 > 1/2$ em duas e três dimensões, a derivada discreta diverge conforme $N \to \infty$. Tal divergência não é visualizada nos gráficos do comprimento de persistência da (ver Fig. 4.3). Dessa maneira, e observando que $\lambda_N \sim \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N - \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N$, é possível conjecturar que o comprimento de persistência deve comportar-se como

$$\lambda_N = \lambda_\infty + \alpha_1 N^{\Phi_1} + \alpha_2 N^{\Phi_2} + \cdots$$
(4.6)

onde $\Phi_i < 0, i = 1, 2, 3 \cdots$ é uma combinação linear de ν_0 com os expoentes de correção analítica e não analítica. A expansão da Eq. 4.6 é suportada por simulações Monte Carlo (ver Fig. 4.3). Uma consequência imediata é que a contribuição de λ_N para $\langle R_{N,e}^2 \rangle_N$ se resume à correções de escala que tendem a zero conforme $N \to \infty$. Este novo resultado endereça estimativas controversas de λ_N na literatura, de acordo com a Ref. [27] $\lambda_N \sim N^w$ com $w \gtrsim 0$, a Ref. [28] encontra uma divergência $\lambda_N \sim$ $\ln(N)$ e finalmente a convergência para uma constante na Ref. [29]. Outro fator importante a ser observado é que essa controvérsia, associada com a possibilidade de divergência de λ_N , inviabilizou a aplicação/estudo de λ_N em sistemas reais ou mesmo em modelos mais realistas de simulação [64]. O uso de λ_N para caracterizar e/ou estudar sistemas reais ainda carece de novos estudos.

4.3 Geração de Dados do Comprimento de Persistência

O primeiro passo para estudar o comprimento de persistência com o algoritmo do pivô é determinar a autocorrelação. Por ser um observável global, espera-se que τ_{int,λ_N} comporte-se como uma lei de potência, com o valor do expoente próximo a outros observáveis globais, tal como $\tau_{int,\vec{R}_{N,e}}$. Adicionalmente, assim como descrito na Ref. [65], esperamos um decaimento inicial da função de autocorrelação, A_k , seguido por um comportamento do tipo $A_k \sim k^{\varsigma}$ com $\varsigma \approx 1-1, 2$. Tal comportamento é corroborado pela simulação Monte Carlo, como apresentado na Fig. 4.2.



Figura 4.2 – (a) Autocorrelação A_k como função de k para SAWs com N = 4000para a rede quadrada, escala log × log. (b) Tempo de autocorrelação integrado τ_{int,λ_N} para trajetórias entre N = 200 e N = 4000 passos, onde encontramos $\tau_{int,\lambda_N} \sim N^{0,21}$. Para estimar τ_{int,λ_N} realizamos o somatório da Eq. 3.6 para um $k = \tau$ cuja autocorrelação é da ordem de $A_{\tau} = 10^3$. As simulações utilizadas nessas estimativas contém 10^8 tentativas de pivotamento para cada *ensemble*.

Nossa implementação do algoritmo do pivô segue a abordagem proposta por Sokal, gerando uma nova SAW em um tempo linear [58]. Em termos computacionais, há algoritmos que também produzem novas SAWs em tempo polinomial [66, 67], contudo nossa escolha do algoritmo de pivotamento reside em sua eficiência nas aplicações que estudam a estatística de equilíbrio de grandezas globais, tal como como λ_N , em redes regulares sem restrições. Além dessas características que tornam o algoritmo do pivô ideal para o nosso estudo, há uma série de melhoramentos que reduzem drasticamente a complexidade do algoritmo [68]. Utilizamos uma linha reta como SAW inicial (rede quadrada), o que requer termalização para remover o viés da configuração inicial. Em nossas simulações descartamos pelo menos $t_{init} =$ 200N/f movimentos de pivô antes de utilizar os dados para calcular as médias. Essa escolha é mais que suficiente para mitigar o viés inicial, uma vez que diversos estudos apontam que um $t_{int} = 20N/f$ tentativas de pivotamento é suficiente para o processo de termalização. Para cada ensemble geramos $\approx 10^{11}$ tentativas de pivotamentos divididos entre 10 - 60 simulações por ensemble, cada simulação usa uma semente distinta para o gerador de números aleatórios (utilizamos o **ran2** da Ref. [69]). Nossa estimativa final dos observáveis é dada pela média dos valores obtidos em cada simulação. Os dados gerados são apresentados no apêndice 2.

4.4 Estimativas Numéricas de λ_{∞}

A Eq. 4.6 sugere uma relação simples para descrever o comportamento de escala de λ_N , contudo há dois problemas que dificultam a estimativa de λ_{∞} . O primeiro é a precisão dos dados, o qual mitigamos com o uso do algoritmo de pivotamento, o segundo problema diz respeito ao ajuste numérico realizado.

Iniciamos os ajustes de λ_N , e as estimativas de λ_{∞} , utilizando a Eq. 4.6 com $\Phi_1 = 2\nu_0 - 2 e \Phi_2 = 2\nu_0 - \Delta_1 - 1$, os mesmos utilizados em nosso primeiro estudo [30]. O ajuste captura apenas qualitativamente o comportamento de λ_N , subestimando o valor de λ_{∞} como ilustrado na Fig. 4.3. A escolha natural é adicionar mais termos de correção de escala, contudo o ajuste tende a degradar-se quando mais termos subdominante são adicionados [65]. Optamos por simplificar com o uso de uma função efetiva

$$\lambda_N = \lambda_\infty + \alpha_{eff} N^{\Phi_{eff}}, \tag{4.7}$$

onde o termo α_{eff} leva em conta as correções de escala; o valor do expoente efetivo, $\Phi_{eff} < 0$, depende de $\alpha_i \in \Phi_i$. É notável da Fig. 4.3 que o ajuste com a Eq. 4.7 é muito mais acurado quando comparado à Eq. 4.6. Para redes tridimensionais a diferença entre realizar os ajustes com as Eqs. 4.6 e Eq. 4.7 é praticamente desprezível, como sumarizado nas estimativas de λ_{∞} nas Tabs. A.1 e A.2. Baseados nestes resultados, decidimos melhorar nossa estimativa de λ_{∞} a partir da Eq. 4.7.



Figura 4.3 – Comprimento de persistência para (a) rede quadrada e (b) rede triangular e hexagonal. A linha cheia (vermelha) corresponde ao ajuste com a Eq. 4.6 com $\Phi_1 = 2\nu_0 - 2 = -1/2$ e $\Phi_2 = 2\nu_0 - \Delta_1 - 1 = -1$. A linha tracejada (azul) representa o ajuste realizado com a Eq. 4.7. Quando utilizamos apenas dois expoentes fixos o valor de λ_{∞} é sempre subestimado, enquanto a função efetiva fornece uma melhor descrição de λ_N .

De acordo com a expansão da Eq. 2.10, as correções subdominantes tendem a ser desprezíveis conforme $N \to \infty$. Ajustes para encontrar ν_0 iniciam a partir de um certo valor de N_m , usualmente quanto maior N_m , melhor o ajuste. Diversos estudos empregam tal abordagem, encontrando um valor de N_m para cada observável [65, 68]. No caso de λ_N não podemos utilizar o mesmo argumento, pois todos os termos de correção de escala desaparecem conforme $N \to \infty$. Por conta da convergência lenta de λ_N um ajuste iniciando em N = 1000, por exemplo, tende a ser igualmente bom para vários conjuntos de valores $\{\lambda_{\infty}, \Phi_{eff}\}$. Em resumo, nosso problema resumese em iniciar um ajuste em um N_m que capture o comportamento de escala de λ_N corretamente, levando a uma boa estimativa de λ_{∞} . A resposta mais simples é iniciar o ajuste em $N_m = 1$, contudo podemos realizar um *overfitting*; para capturar bem o comportamento de caminhadas com poucos passos é necessário adicionar vários termos de correção de escala ou o peso dos termos para N pequeno influenciam muito.
Definimos uma abordagem para encontrar boas estimativas de λ_{∞} baseandose em dois critérios: qualidade do ajuste e consistência das estimativas de λ_{∞} . Em tal abordagem utilizamos a função $\ln(\lambda_{\infty}^E - \lambda_N) = \ln(-\alpha_{eff}) + \Phi_{eff} \ln(N)$, fixamos o valor $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^E$ dentre uma faixa de possíveis valores onde esperamos encontrar λ_{∞} . O critério de qualidade de ajuste é avaliado de acordo com a função (estatística)

$$\chi^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (\Delta \lambda - \Delta \hat{\lambda}) \tag{4.8}$$

onde $\Delta \lambda = \ln(\lambda_{\infty}^{E} - \lambda_{N})$ e λ_{N} é a estimativa obtida com simulação MC para o *N*ésimo ensemble. A parcela $\Delta \hat{\lambda}$ é o valor corresponde a $\Delta \lambda$, obtida a partir de α_{eff} e Φ_{eff} . Na Eq. 4.8, *n* corresponde ao número de ensembles utilizados no ajuste (graus de liberdade). A variável χ^{2} é adimensional e, para cada N_{m} , encontra-se um valor distinto de λ_{∞}^{E} que minimiza χ^{2} , como ilustrado na Fig. 4.4(a), levando à estimativas distintas de $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{E}$. Nossa estimativa final de λ_{∞} presente na Tab. 4.1 é a média para diferentes valores N_{m} .

O critério para escolher N_m é baseado em uma inspeção visual do gráfico χ^2 , Fig. 4.4(a), e o valor aceito é apresentado na Fig. 4.4(b) para cada N_m (ver Tab. A.3). Pode ser observado na Fig. 4.4(a) que para cada N_m há um mínimo de χ^2 , exceto para o caso $N_m = 100$, onde χ^2 encontra uma região praticamente constante na qual vários valores de λ_{∞}^E podem ser considerados 'bons' de acordo com a estatística χ^2 . Nos vários ajustes realizados observamos que para $N_m > 50 - 60$ o valor de λ_{∞} estimado torna-se claramente discrepante com as estimativas prévias, Fig. 4.4(b). Ainda para o caso bidimensional, observamos que a abordagem para encontrar λ_{∞} é robusta, uma vez que estimavas de λ_{∞} são compatíveis usando ensembles de número de passos menores no ajuste; notamos que usando os dados de λ_N para $N \approx 1000$ não altera a estimativa de λ_{∞} para a rede quadrada.

De acordo com a Tab. 4.1, notamos que a estimativa de λ_{∞} decai conforme o número de coordenação da rede aumenta, tanto para as redes bidimensionais quanto para redes tridimensionais. Esse comportamento é esperado, quando aumentamos o número de coordenação a projeção na direção do primeiro passo diminui pois há mais graus de liberdade (direções para o caminhante se movimentar). Contudo, os valores estimados de λ_{∞} , Tab. 4.1, permitem a formulação de um *ansatz* com base no conjunto de versores que compõem a rede. Para as redes bidimensionais, o valor

Tabela 4.1 – Estimativas de λ_{∞} como o valor médio de λ_{∞}^{E} para $5 \leq N_{m} \leq 45$. De acordo com o ansatz, $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{2}$ para a rede quadrada e $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{3}$ para a rede hexagonal. No caso da rede triangular, λ_{∞} é uma combinação resultante de dois conjuntos de versores, 60° e 120°. Para 60° temos $\lambda_{\infty}^{(60)} = 2$ enquanto para 120° temos $\lambda_{\infty}^{(120)} = 2\sqrt{3}$. Dados de simulação Monte Carlo são compatíveis com a seguinte combinação ponderada $(5\lambda_{\infty}^{(60)} + 3\lambda_{\infty}^{(120)})/8$, resultando no ansatz $\lambda_{\infty} = (5 + 3\sqrt{3})/4$ para a rede triangular.

Lattice	λ_∞	$\sigma_{\lambda_{\infty}}$	Ansatz	
HEX	3,4670	0,0041	3,4641	
SQT	2,8219	0,0034	2,8284	
TRI	2,5346	0,0049	2,5490	
CUB	1,4203	0,0001	1,4142	
DIA	1,6645	0,0001	1,6329	

de λ_{∞} é duas vezes a diagonal definida pelos versores; para redes tridimensionais o valor assintótico é ligeiramente mais alto que a diagonal definida pelos versores da rede. O valor exato de λ_{∞} é desconhecido, provavelmente nosso *ansatz*, baseado na simulação e obtido por meio de ajustes numéricos seja a estimativa mais próxima do verdadeiro valor de λ_{∞} .

A abordagem utilizada para encontrar λ_{∞} baseia-se em métodos numéricos, aplicados com rigor, mas que podem soar intuitivos. Neste caso é natural questionar se as estimativas para λ_{∞} são confiáveis. Um forte indício de que as estimativas de λ_{∞} estão corretas (próximas ao valor verdadeiro) é o colapso da curva $\lambda_N/\lambda_{\infty} \times$ N, em duas e três dimensões, como ilustrado nos gráficos da Fig. 4.5. O gráfico $\lambda_N/\lambda_{\infty}$ revela o comportamento universal do comprimento de persistência quando normalizado pela estimativa de λ_{∞} . Em termos do colapso, a Eq. 4.6 pode ser reescrita

$$\frac{\lambda_N}{\lambda_\infty} = 1 + \frac{\alpha_1}{\lambda_\infty} N^{\Phi_1} + \frac{\alpha_2}{\lambda_\infty} N^{\Phi_2} + \cdots, \qquad (4.9)$$

onde os fatores $\alpha_i/\lambda_{\infty}$ são razões universais. Neste caso, o ajuste de λ_N usando apenas o termo de correção efetiva, Eq. 4.7, deve fornecer um valor de Φ_{eff} compatível para todas as redes, uma vez que este expoente depende apenas de amplitudes e expoentes universais. Os ajustes corroboram tal expectativa com $\Phi_{eff} \approx -0, 3$



Figura 4.4 – (a) A estatística χ^2 em função de λ_{∞}^E para vários valores de N_m . Todas as curvas, exceto para $N_m = 100$, apresentam uma região de mínimo para χ^2 . (b) Valor de $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^E$ que minimiza χ^2 como função de N_m . Ambos os gráficos foram obtidos para a rede quadrada, no caso de outras redes o resultado é análogo.

para todas a redes bidimensionais (veja Tab. A.2). Na próxima seção exploramos em maiores detalhes a ligação do valor assintótico de λ_N com novas propriedades geométricas para a SAW.



Figura 4.5 – Comportamento universal de λ_N para várias redes (a) bidimensionais e (b) tridimensionais. Em ambos os casos, a curva de λ_N é normalizada pela estimativa numérica de λ_{∞} . No caso bidimensional, o colapso utilizando o valor de λ_{∞} do *ansatz* é ligeiramente melhor (não mostramos aqui).

4.5 Interpretação Geométrica de λ_N

Na seção anterior encontramos uma regra simples para o valor assintótico de λ_N em função dos versores da rede. Claramente, a projeção de um mesmo vetor posição \vec{R}_N depende do conjunto de versores da rede $\{\hat{u}_i\}$. Contudo, inferir o comportamento do *ensemble* com base em exemplos específicos não é tarefa trivial. Um argumento heurístico para o comportamento de $\langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N$ em redes bidimensionais, quadrada por exemplo, é que a projeção $\vec{R}_N \cdot \vec{u}_N$ ocorre na direção $\vec{u}_1 = (1,0)$ ou $\vec{u}_1 = (0,1)$. Ao realizar a média na coleção de trajetórias a projeção resultante é definida pela diagonal dos versores $\vec{u}_1 \in \vec{u}_2$; no caso bidimensional o valor assintótico, λ_{∞} , é duas vezes essa diagonal. Seguindo esse argumento, espera-se para rede cúbica que $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{3}$, ou seja, a diagonal definida pelos 3 versores. Contudo, este não é caso, λ_{∞} é pouco maior que a diagonal definida por um conjunto de dois versores; resultado semelhante ocorre para a rede diamante.

De maneira análoga ao comportamento de λ_{∞} , a distribuição de λ_N , denotada por $f(\lambda_N)$, é muito distinta em duas e três dimensões. Colapsamos a distribuição de $f(\lambda_N)$ pela distância ponta-a-ponta $\langle R_N \rangle_N$, onde $R_N = |\vec{R}_N| = \sqrt{\vec{R}_{N,e}^2}$. Como pode ser observado na Fig. 4.6, a transformação $f(\lambda_N)/\langle R_N \rangle_N$ colapsa em uma curva única, bimodal e forma de sino, para duas e três dimensões respectivamente. Tamanha diferença no comportamento de $f(\lambda_N)$ e de λ_{∞} tornam a prova do ansatz para o valor assintótico do comprimento de persistência não trivial. Contudo, o colapso da distribuição do comprimento de persistência nos leva a uma nova interpretação de λ_N . Iniciamos com a relação $\vec{R}_N^2 = (\vec{R}_{N-1} + \vec{u}_N)^2 =$ $\vec{R}_{N-1}^2 + 2\vec{R}_N \cdot \vec{u}_N - 1$. O produto escalar $\vec{R}_N \cdot \vec{u}_N$ pode ser escrito em termos do ângulo entre \vec{R}_N e \vec{u}_N , $\cos(\xi_N) = (\vec{R}_N \cdot \vec{u}_N)/R_N$. A média no ensemble é escrita como $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N + 2\langle R_N \cos(\xi_N) \rangle_N - 1$, onde definimos o cosseno efetivo $\cos(\xi_N^e) = \langle R_N \cos(\xi_N) \rangle_N / \langle R_N \rangle_N$, a Eq. 4.3 torna-se

$$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N + 2 \langle R_N \rangle_N \cos(\xi_N^e) - 1.$$
(4.10)

A partir da Eq. 4.10 observa-se que o cosseno depende da razão entre o comprimento de persistência e distância ponta-a-ponta média:

$$\cos(\xi_N^e) = \frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N},\tag{4.11}$$

é esperado que $\cos(\xi_N^e) \to 0$ conforme $\lim_{N\to\infty} \xi_N^e \to \pi/2$ pois $\langle R_N \rangle_N \sim N^{\nu_0}$, enquanto λ_N converge para λ_∞ . Uma maneira conveniente de observar a convergência de ξ_N^e é



Figura 4.6 – Colapso da distribuição de λ_N após normalização com $\langle \vec{R}_N \rangle_N$ para (a) rede quadrada e (b) rede cúbica. A curva $f(\lambda_N)/\langle R_N \rangle_N$ para a rede bidimensional é uma distribuição bimodal, muito diferente da distribuição tipo gaussiana para a rede tridimensional. Em ambos os casos, a assimetria tende à zero conforme $N \to \infty$.

utilizar $\xi_N^e = \pi/2 - \varphi_N$ e a transformação trigonométrica $\cos(a \pm b) = \cos(a) \cos(b) \mp \sin(a) \sin(b)$, resultando em $\cos(\xi_N^e) = \sin(\varphi_N)$. O mesmo resultado pode ser obtido se utilizarmos outra relação trigonométrica, $\arccos(x) = \pi/2 - \arcsin(x)$. Com base na Eq. 4.11 obtemos φ_N

$$\varphi_N = \arcsin\left[\frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N}\right],$$
(4.12)

o qual é geometricamente ilustrado na Fig. 4.7(a). Este resultado fornece uma nova interpretação geométrica para o comprimento de persistência para o caso $N \to \infty$ 4.7(b). λ_{∞} pode ser interpretado como a corda de um arco s, onde s é definido por φ_N e $\langle R_N \rangle_N$. Tal interpretação geométrica é distinta do ponto de vista histórico, onde o comprimento de persistência é interpretado como a memória, ou tendência, que o caminho mantém na direção do primeiro passo [28, 29, 42]. O argumento da Eq. 4.12 tende a zero conforme $N \to \infty$, então a aproximação $\arcsin(x \approx 0) =$ $x + x^3/6 + 3x^5/40$ pode ser empregada:

$$\varphi_N \approx \frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N} + \frac{1}{6} \left(\frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N} \right)^3 + \frac{3}{40} \left(\frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N} \right)^5 + \cdots$$
 (4.13)



Figura 4.7 – (a) Comprimento de persistência λ_N , o ângulo $\varphi_N \in \xi_N^e$, onde $\varphi_N + \xi_N^e = \pi/2 \mod \varphi_N \to 0$, conforme $N \to \infty$. A grandeza $\langle R_N^* \rangle_N = \langle R_N \rangle_N \sqrt{1 - \cos^2(\xi_N^e)}$ é uma medida quantitativa do quão rápido $\varphi_N \to 0$ (nós amostramos ξ_N^e em nossas simulações). Para N = 20, temos $\langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N = 0,96694508$, para $N = 10000 \langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N = 0,9999477$, mesmo para N = 100 a diferença entre $\langle R_N^* \rangle_N e \langle R_N \rangle_N$ é menor que 0,5%. O esquema em (b) representa a convergência $\langle R_N^* \rangle_N / \langle R_N \rangle_N \to 1$. Quando $N \gg 1$ temos $\langle R_N \rangle_N^* / \langle R_N \rangle_N \approx 1$ levando à interpretação geométrica onde λ_∞ é a corda de um arco s, definida pelo ângulo φ_N e o raio $\langle R_N \rangle_N$.

Para o modelo SAW, a Eq. 4.13 pode ser aproximada em termos da expansão de λ_N e de $\langle R_N \rangle_N = a'_0 N^{\nu_0} [1 + a'_1/N + a'_2/N^{\Delta_1}]$ como segue:

$$\frac{\lambda_N}{\langle R_N \rangle_N} \approx \frac{\lambda_\infty}{a'_0} \left(\frac{1}{N^{\nu_0}} - \frac{a'_1}{N^{\nu_0+1}} - \frac{a'_1}{N^{\nu_0+\Delta_1}} \right) + \frac{\alpha_{eff}}{a'_0} \left(\frac{1}{N^{\nu_0+\phi_{eff}}} - \frac{a'_1}{N^{\nu_0+\phi_{eff}+1}} - \frac{a'_1}{N^{\nu_0+\phi_{eff}+\Delta_1}} \right)$$
(4.14)

Partindo da Eq. 4.14, a aproximação de primeira ordem é $\cos(\xi_N^e) = \lambda_{\infty} N^{-\nu_0}/a'_0$, enquanto a aproximação de segunda ordem é

$$\cos(\xi_N^e) = \frac{\lambda_{\infty} N^{-\nu_0}}{a'_0} + \frac{\alpha_{eff} N^{-(\nu_0 + \Phi_{eff})}}{a'_0}$$
(4.15)

melhora a qualidade do ajuste de $\cos(\xi_N^e)$ conforme ilustrado na Fig. 4.8.

4.6 Conclusão

Neste capítulo, apresentamos o estudo de λ_N para o modelo SAW com o uso de dados com boa precisão obtidos com o algoritmo de pivotamento, para trajetórias



Figura 4.8 – Ajuste de $\cos(\xi_N^e)$ utilizando $\cos(\xi_N^e) = \lambda_{\infty} N^{-\nu_0} / a'_0$ e (b) Eq. 4.15. É possível notar que o segundo ajuste é mais acurado que o ajuste em (a). A estimativa $\nu_0 \approx 0,74$ encontrada em (b) é uma melhoria considerável quando comparada à $\nu_0 \approx 0,7$ do primeiro ajuste.

com até $N = 10^4$ passos. O avanço em termos numéricos, comparado à Ref. [30], é a obtenção de dados para ensembles maiores e para novas redes: hexagonal, triangular e diamante. Os novos dados corroboram o comportamento de escala $\lambda_N = \lambda_{\infty} +$ $\alpha_1 N^{\Phi_1} + \alpha_2 N^{\Phi_2} + \cdots$ e a convergência de λ_N para uma constante rede dependente conforme $N \to \infty$. Melhoramos a estimava de λ_{∞} ao introduzir a função de escala $\lambda_N = \lambda_{\infty} + \alpha_{eff} N^{\Phi_{eff}}$ em conjunto com critérios de qualidade e compatibilidade de ajustes sucessivos. Formulamos um ansatz onde o valor de λ_{∞} para as redes bidimensionais é proporcional a duas vezes a diagonal definida pelos versores da rede; enquanto isso λ_{∞} é ligeiramente maior que a diagonal definida pelos versores na rede tridimensional. Uma vez que o nosso estudo de λ_N foi realizado para diversas redes, identificamos o colapso na curva λ_N/λ_∞ e o fato da razão α_i/λ_∞ ser universal. Colapsamos a distribuição de λ_N em termos da curva $f(\lambda_N)/\langle R_N \rangle_N$ e revelamos uma nova interpretação geométrica, onde λ_{∞} representa a corda de um arco definida por um círculo com raio $\langle R_N \rangle_N$ no limite $N \gg 1$. Os novos resultados para λ_N referemse às propriedades básicas do comprimento de persistência para o modelo SAW, as quais podem ser investigadas em modelos relacionados, tal como o modelo SAT no próximo capítulo.

Capítulo 5

Estudo de Expoentes e Constantes para a SAT

Neste capítulo apresentamos o estudo acerca do modelo Self-Avoiding trail (SAT). Como definido no capítulo 1, as trajetórias no modelo SAT relaxam o vínculo de autorrepulsão, ao permitir que um sítio seja visitado mais de uma vez; entretanto há a restrição que a ligação entre dois sítios não pode ser revisitada, ou seja, os passos não podem ser sobrepostos. Nossa motivação ao estudar a SAT pode ser resumida em 3 vertentes: (i) corroborar a convergência de λ_N ; note que nosso estudo sobre λ_N está restrito apenas ao modelo SAW, não sabemos nada a respeito do seu comportamento em outros modelos com exclusão de volume. (ii) apesar de vários estudos indicarem que a SAW e SAT estão na mesma classe de universalidade, há várias estimativas conflitantes com esta hipótese. Há carência de estudos voltados ao modelo SAT, além disso, notamos que em certos casos os dados da literatura não são confiáveis (iii) há uma lacuna muito grande de conhecimento que não foi explorada para a SAT, um dos exemplos é entender como a coordenação afeta os observáveis. Endereçamos estas 3 questões com o uso de uma modificação do algoritmo de pivotamento. [32]. Inicialmente, determinamos que as estimativas inconsistentes de ν_0 e Δ_1 são oriundas da maior amplitude das correções de escala e uso de *ensembles* curtos para obter estimativas. Assim como na SAW, o comprimento de persistência converge para uma constante rede-dependente, o ansatz estabelecido para a dependência de λ_{∞} com a rede no modelo SAW permanece desde que seja corrigido por um fator rede dependente, $\sqrt{z/2}$. A mesma correção rede dependente está presente na amplitudes dos termos dominantes das grandezas conformacionais. Ao final do

capítulo, apresentamos nossas conclusões e perspectivas sobre os estudos da SAT.

5.1 Apresentação do Modelo

A caminhada de passo autorrepulsivo do inglês *self-avoiding trail* (SAT) é um modelo de movimentação em rede onde a ligação entre dois sítios consecutivos da trajetória não pode ser revisitada, porém os sítios podem ser visitados uma ou mais vezes. Esse modelo foi introduzido por Malakis [16, 70] e consiste de uma variante do modelo SAW, no qual um sítio pode ser visitado apenas uma vez [15]. Há várias evidências numéricas demonstrando que a SAT está na mesma classe de universalidade da SAW [71], tornando o estudo da SAT interessante para a Física Estatística devido à equivalência com o modelo n-vetorial, com $n \to 0$ [72, 18]. Na Física de Polímeros, a restrição de visitação de sítios/passos é importante para a descrição da estatística configuracional de polímeros lineares em um bom solvente [73, 74]. O estudo da SAW e SAT estende-se aos modelos interagentes, ISAW e ISAT, que consideram forças atrativas e repulsivas. A temperatura finita ambos os modelos exibem a transição de colapso, onde o expoente ν_0 torna-se $\nu_0 = 1/2$, mas em classes de universalidade distintas [38, 75]. Assim como na SAW, estamos interessados em estudar o comportamento de escala das grandezas conformacionais, especialmente o raio de giração e a distância quadrática ponta-a-ponta. Estimativas acuradas de ν_0 , Δ_1 e λ_N são requeridas com o objetivo de representar e descrever a extensão espacial de um *ensemble* de N passos e testar hipóteses a respeito da universalidade. Contudo, comparada à SAW e aos modelos com interação, o estudo para a SAT têm recebido muitos menos atenção ao longo dos últimos anos, deixando questões em aberto sobre maiores efeitos de correção de escala e estimativas inconsistentes de ν_0 . Além disso, há predições de escala inconsistentes de λ_N e distintas dos nossos resultados obtidos para a SAW [30, 31]. Além disso, a influência do número de coordenação z, no comportamento de escala de grandezas conformacionais, ainda carece de um melhor entendimento.

Em comum, os estudos para obter as estimativas de ν_0 , Δ_1 e λ_N empregam poucos passos a análises numéricas que desconsideram os termos de correção de escala. Por exemplo, os estudos nas Refs. [71, 76] encontram $\nu_0 = 3/4$ para rede quadrada usando $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$, valor igual ao da SAW. Contudo, ao estimar o mesmo expoente, agora utilizando o raio de giração $\langle \vec{R}_{N,q}^2 \rangle_N$ encontra-se um valor significantemente menor para ν_0 . A Ref. [77] aponta o mesmo problema com as estimativas de ν_0 , enquanto a Ref. [17] encontra a dependência de ν_0 com o número de coordenação da rede, conforme z aumenta, ν_0 decresce. Assim como no modelo SAW, há estimativas incompatíveis para o comportamento de escala do comprimento de persistência. De acordo com a Ref. [78] não é possível determinar se $\lambda_N \sim \ln(N)$ ou $\lambda_N \sim N^w$, a Ref. [77] é compatível com $\lambda_N \sim N^w$ enquanto a Ref. [17] corrobora o comportamento em lei de potência de λ_N , estendendo este resultado ao descrever a dependência do expoente w com a rede; conforme z aumenta, w decresce. Estes resultados para λ_N não estão de acordo com as estimativas para a SAW [30, 31], onde encontramos a convergência do comprimento de persistência para uma constante rede dependente λ_{∞} . Ao menos em parte, os resultados discrepantes da literatura surgem de problemas de tamanho finito [79], porém vários dos estudos destacam que existe uma convergência mais lenta de ν_0 e λ_N em comparação ao modelo SAW, levando ao questionamento do valor de Δ_1 para SAT. O estudo da SAT em redes tridimensionais é menos extenso, em concordância com os resultados para a SAW [39], dessa forma, focamos nosso estudo nas redes bidimensionais. O primeiro passo necessário para realizar este estudo é adaptar o algoritmo do pivô para gerar SATs, tópico apresentado na próxima seção.

5.2 Pivotamento e Revisita de Sítios na SAT

Em termos de armazenamento computacional, o algoritmo do pivô requer duas estruturas de dados: uma lista com as coordenadas dos sítios e uma tabela hash. Na implementação do algoritmo de pivotamento a tabela hash é utilizada exclusivamente para checar colisões, sendo inicializada e finalizado a cada nova tentativa de pivotamento. Originalmente, os sítios são inseridos na estrutura a partir do ponto de pivotamento e de maneira alternada, ou seja, insere-se os sítios ω_i para i = k até $k \ge 0$ e ω_j com j = k+1 até j = N alternadamente. Essa forma de ocupação aumenta a performance, pois a maioria das sobreposições ocorre na vizinhança do ponto de pivotamento [25]. Utilizamos as mesmas estruturas de dados do algoritmo da SAW para gerar SATs, contudo a inserção de elementos na tabela *hash* é distinta. Após a realização da operação de simetria, inserimos os sítios ω_i para i = k até i = 0 na tabela *hash* $(k \, é \, o \, sítio \, escolhido para o pivotamento). Na sequência, inserimos os sítios da$ $parte da trajetória que sofreu a operação de simetria, ou seja, <math>\omega_j$ para j = k + 1até j = N, ao mesmo tempo checamos duas colisões consecutivas na inserção destes sítios, no caso a j-ésima e j + 1-ésima inserções. A conclusão direta é que estas duas sobreposições indicam que um passo foi visitado duas vezes, mas isso não é necessariamente verdade, assim como indicado na Fig. 5.1. O passo entre os sítios $j \, e \, j + 1$ deve ser então comparado à todos os passos do início da trajetória até o ponto de pivotamento, tal comparação requer o teste da direção direta e reversa, assim como ilustrado na Fig. 5.1(b).



Figura 5.1 – O ponto de pivotamento é indicado por x, este divide a trajetória em 2 partes, a parte subsequente ao ponto de pivotamento é aquela que sofre operação de simetria, resultando na trajetória com passos tracejados.
(a) Após a rotação de 90° há a sobreposição consecutiva de dois sítios da parte da trajetória pivotada, com a parte que não sofreu operação de simetria. Note que essa dupla sobreposição de sítios não implica que um par de passos está sobreposto. (b) Rotação de 90° onde há sobreposição de sóbreposição de sobreposição de sobreposição dos dois passos no mesmo sentido (c) Situação onde a sobreposição dos dois passos é em sentido contrário.

Para estimar a complexidade computacional deste algoritmo, realizamos um total de $M = 10^8$ tentativas de pivotamento, as quais levaram um tempo de simulação T_S . O tempo por tentativa de pivotamento é $T_A = T_s/M$ e, uma vez que apenas uma fração f de tentativas é bem-sucedida, temos um tempo $T_{SA} = T_A/f$ por movimento realizado. Dessa forma, a quantidade MT_{SA} é o tempo requerido para gerar M movimentos de pivô bem sucedidos, como ilustrado no gráfico da Fig. 5.2(a). Do ajuste de dados na Fig. 5.2 conclui-se que a complexidade comporta-se como $\mathcal{O}(N^{1.2})$ para as redes quadrada e triangular.

Assim como no modelo SAW, a fração de aceitação decai como $f \sim N^{-\delta_{SAT}}$, como ilustrado na Fig. 5.2(b). O valor de δ_{SAT} é em torno de 7% maior que δ_{SAW} para a rede quadrada, a mesma diferença é mantida para as demais redes. Apesar do decaimento mais lento, a fração de aceitação para SATs curtas é maior em comparação com a SAW, a diferença diminui conforme N aumenta, até o ponto onde a fração de aceitação passa ser menor na SAT, em relação à SAW.



Figura 5.2 – (a) Complexidade computacional para gerar $M = 10^8$ movimentos de pivô bem sucedidos para a rede quadrada e triangular. Para a rede quadrada, utilizamos dados de simulação Monte Carlo de N = 50 até N = 1000 passos, para a rede triangular consideramos dados de N = 50 até N = 1200 passos. (b) Fração de aceitação para os movimentos de pivô para as 3 redes bidimensionais. Os valores $\delta_{SAT} = 0,2124$ para rede hexagonal, $\delta_{SAT} = 0,2124$ para rede quadrada e $\delta_{SAT} = 0,2127$ para rede triangular são ligeiramente maiores que o valor $\delta_{SAW} = 0,19$.

Outra grandeza que estimamos é a distribuição de visitação dos sítios. O caso mais simples é o da rede hexagonal, onde o caminhante pode cruzar apenas o sítio inicial, o sítio final pode se sobrepor a algum outro sítio da trajetória. Diferentemente da rede quadrada e triangular, a rede hexagonal apresenta uma pequena fração de trajetos que tem ao menos uma sobreposição de sítios, a fração de SAWs é de aproximadamente $r_{SAW} = 0,855$. No caso das outras duas redes $r_{SAW} \rightarrow 0$ rapidamente (ver legenda Fig. 5.3).

Para um trajetória arbitrária, definimos n_i como o número de vezes que o *i*-ésimo sítio é visitado, limitado à z/2 + 1 visitas. A probabilidade de selecionar um



Figura 5.3 – (a) Fração de caminhos que são SAWs para a rede hexagonal em função do tamanho da trajetória. O valor assintótico converge para $r_{SAW} = 0,855$, enquanto isso o r_{SAW} vai a zero para trajetórias com N = 600 e N = 400 para as redes quadrada e triangular respectivamente (b) Fração de sítios distintos visitados, $r_{nds} \approx 0,955$ para rede quadrada, $r_{nds} \approx 0,9$ para rede triangular. A fração de sítios visitados apenas uma vez é alta em ambas as redes, aproximadamente 93% na rede quadrada e 80% na rede triangular.

sítio visitado j vezes é

$$p_j = \frac{\sum_{i=0}^N \delta_{n_i,j}}{N+1},$$
(5.1)

onde $\delta_{i,j} = 1 \ \forall i = j$, como exemplo, considere uma trajetória com N = 7 passos e com um sítio visitado duas vezes. Nesta situação, a chance de escolher um sítio visitado duas vezes é $p_2 = 2/8 = 1/4$. O valor de p_i é facilmente calculado a partir da simulação computacional, o que permite inferir a fração de sítios distintos visitados

$$r_{n_{ds}} = \sum_{i=1}^{z/2+1} \frac{p_i}{i},\tag{5.2}$$

o qual é ilustrado na Fig. 5.3(b). Esse baixo número de ocupações simultâneas de um mesmo sítio explica a complexidade computacional ser a mesma, para a rede quadrada e triangular, pois a quantidade de checagens completas da trajetória não muda significativamente.

5.3 Estimativas Numéricas

Nesta seção apresentamos as estimativas numéricas para os expoentes ν_0 e Δ_1 , além das estimativas do valor de convergência do comprimento de persistência, λ_{∞} .

5.3.1 Expoentes $\nu_0 \in \Delta_1$

Para o modelo SAW, dois valores são previstos $\Delta_1 = 11/16$ e $\Delta_1 = 3/2$, como reportado na Ref. [73]. Estudos numéricos, baseados em enumeração exata e métodos de Monte Carlo, corroboram com o valor $\Delta_1 = 3/2$ para redes regulares [73, 80]; não há sinais de um termo com expoente $\Delta_1 = 11/16$. Neste contexto, o estudo de Guim *et. al.* [79] encontra que ambos os modelos estão na mesma classe de universalidade, contudo há um termo com expoente $\Delta_1 = 11/16$ não desprezível, que pode explicar as correções mais pronunciadas para a SAT.

A abordagem mais simples para estimar Δ_1 é ajustar os dados de simulação Monte Carlo com a Eq 2.11 com ν_0 fixo e Δ_1 livre. Essa abordagem leva a um expoente efetivo, Δ_{eff} , ao invés do valor correto de Δ_1 . A dificuldade de estimar Δ_1 aumenta conforme N aumenta porque o termo $N^{2\nu_0-\Delta_1}$, considerando o valor $\Delta_1 = 3/2$, diminui em comparação com a lei de escala principal e o primeiro termo de correção, respectivamente $N^{2\nu_0}$ e $N^{2\nu_0-1}$. Dessa maneira, devemos utilizar uma abordagem mais apropriada, tal como a análise do IPL ou o estudo de convergência da razão

$$A_N = \frac{\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N}{\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N}.$$
(5.3)

Em termo da Eq. 2.11, reescrevemos a razão como $N \gg 1$:

$$A_N = \frac{A_{\vec{R}_g}}{A_{\vec{R}_e}} \left(1 + \frac{a_{R_g}^{(0)} - a_{R_e}^{(0)}}{N} + \frac{b_{R_g}^{(0)} - b_{R_e}^{(0)}}{N^{\Delta_1}} + \cdots \right),$$
(5.4)

o que nos permite decidir se $\Delta_1 > 1$ ou $\Delta_1 < 1$ quando há dados com boa precisão para ensembles longos [81]. Se $\Delta_1 > 1$, a curva $A_N \times N^{-1}$ é uma linha reta, pois a correção N^{-1} é dominante, caso contrário, é possível identificar a concavidade da curva. De acordo com o gráfico da Fig. 5.4(a) nota-se que N^{-1} é a correção dominante ao invés de $N^{-11/16}$. O gráfico na Fig. 5.4(b) corrobora o comportamento de $A_N \times N^{-1}$ para todas as redes, o valor da extrapolação para $N \gg 1$ é $A_N = 0.14028(5)$, compatível com a estimativa $A_N = 0.140299(6)$ para o modelo SAW [73]. A análise da convergência de A_N é uma evidência que $\Delta_1 = 3/2$ é o expoente do primeiro termo de correção não analítico, o mesmo valor do modelo SAW. Nossa análise não é capaz de descartar a presença de uma correção de escala com $\Delta_1 = 11/16$, contudo a amplitude de tal correção deve ser negligenciável¹.



Figura 5.4 – (a) A_N em função de N^{-1} e $N^{-11/16}$ para rede quadrada. De acordo com este gráfico é possível concluir que a parcela N^{-1} é a correção de escala dominante; comportamento similar é observado para a rede triangular. (b) Interpolação de A_N , a simples extrapolação para $N \gg 1$ resulta em $A_N = 0,140310, A_N = 0,140287$ e $A_N = 0,140264$ para a rede hexagonal, quadrada e triangular. O valor médio destas estimativas é $A_N = 0.14028(5)$, compatível com as predições para a SAW [65]

Após concluir que $\Delta_1 = 3/2$, setamos este valor na Eq. 2.11 para estimar ν_0 . Os resultados estão ilustrados no gráfico da Fig 5.5, onde encontramos o valor comum $\nu_0 = 3/4$ para a distância quadrática média e para o raio quadrático de giração. Não há dependência de ν_0 com o número de coordenação ou com a grandeza conformacional utilizar para estimá-lo.

Com o valor de ν_0 e Δ_1 confirmados, somos capazes de fornecer as estimativas das amplitudes na Eq. 2.11. Nosso ajuste considera apenas dois termos: o termo de escala principal, proporcional à $N^{2\nu_0}$, e o primeiro termo de correção analítico, proporcional à $N^{2\nu_0-1}$. Realizamos o ajuste iniciando de vários valores de N_{min} , de

¹Mesmo para a SAW, observa-se $\overline{\Delta}_1 = 11/16$ em alguns casos, tal como o estudo na rede de Manhattan [82].



Figura 5.5 – Estimativas de $2\nu_0(N_{min})$ para as redes (a) quadrada e (b) triangular. Cada ponto no gráfico corresponde a uma estimativa de $2\nu_0(N_{min})$, a qual é obtida iniciando-se o ajuste em N_{min} ; exceto para $N_{min} =$ 1500 que é a nossa estimativa final para + $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ and $\mathbf{x} \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$. Para a rede quadrada obtemos $2\nu_0 = 1,4998(6)$ e $2\nu_0 = 1,5000(6)$ com a distância média quadrada e com o raio de giração quadrático médio, respectivamente. Para a rede triangular temos as estimativas $2\nu_0 = 1,4995(47)$ e $2\nu_0 = 1,5001(43)$ com a distância quadrática média e com o raio quadrático de giração, respectivamente. Note que, em ambos os ajustes, as estimativas de $2\nu_0$ são as mesmas após $N_{min} =$ 600, não importando a rede ou a grandeza conformacional utilizada (considerando-se a barra de erro).

modo análogo ao procedimento na Fig. 5.5, resultando nas estimativas

$$\begin{split} & \text{Hexagonal}: \left\{ \begin{array}{ll} \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,885712(57)-0,89(17)/N+\cdots] \\ \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,124274(1)-0,0205(30)/N+\cdots]. \end{array} \right. \\ & \text{Quadrada}: \left\{ \begin{array}{ll} \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,59601(1)+0,305(41)/N+\cdots] \\ \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,083599(1)+0,3853(30)/N+\cdots]. \end{array} \right. \\ & \text{Triangular}: \left\{ \begin{array}{ll} \langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,083599(1)+0,3853(30)/N+\cdots]. \\ \langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N = & N^{3/2} [0,057422(3)+0,4025(93)/N+\cdots]. \end{array} \right. \end{split} \right. \end{split}$$

Considerando a grandeza $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$, observamos que a amplitude do primeiro termo de correção de escala, $N^{2\nu_0-1}$, em relação à amplitude do termo principal,

 $N^{3/2}$, é maior na SAT em comparação à SAW. Numericamente, encontramos 4,61 e 7,01 para a SAT, enquanto 0,94 e 0,56 são as razões para a SAW, nas redes quadrada e triangular, respectivamente (as amplitudes para o modelo SAW são oriundos do estudo [73]). Considerando a mesma razão de amplitudes $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ encontra-se um resultado próximo à 1, em ambas as redes e em ambos os modelos. Consequentemente, a contribuição do primeiro termo de correção de escala para $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$ na SAT é maior quando comparada à $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$. Tal resultado pode explicar a convergência lenta, e os valores distintos de ν_0 quando este expoente é estimado com trajetórias curtas, cerca de N = 100 até N = 300 passos, sem o uso de correções de escala.

5.3.2 Comprimento de Persistência

Para o modelo SAT, o comportamento de escala de λ_N é abordado com o uso dados de simulação computacional. Autores da Ref. [77] geram SATs com até N = 130 passos para as redes quadrada e cúbica e comparando duas funções de ajuste: a função logaritmo $\lambda_N = a_1 \ln(N) + a_2$ e a lei de potência $\lambda_N = a_1 N^w$. A lei de potência, com w > 0, fornece um ajuste melhor. A Ref. [17] corrobora e estende os resultados prévios, encontrando o aumento de w conforme o número de coordenação z incrementa. A Ref. [78] conclui que não é possível discriminar entre as funções $\lambda_N = N^w$ ou $\lambda_N = \ln(N)$. No estudo de λ_N para a SAW, capítulo anterior, tratamos um problema similar onde havia as estimativas $\lambda_N \sim N^w$, com w > 0 [27], $\lambda_N \sim \ln(N)$ [28], ou a convergência para uma constante [29].

Analogamente à SAW, a Eq. 4.6, com os expoentes fixos $\Phi_1 = 2\nu_0 - 2$ e $\Phi_2 = 2\nu_0 - \Delta_1 - 1$, apenas descreve qualitativamente o comportamento de escala de λ_N , Fig. 5.6. O ajuste com a função efetiva 4.7 fornece uma descrição melhor de λ_N , assim como ilustrado no gráfico da Fig. 5.6.

Utilizamos os critérios de qualidade do ajuste e consistência de estimativas , discutidas no capítulo anterior, para estimar $\lambda_{\infty}^{(SAT)}$ para as redes:

1

$$\lambda_{\infty}^{(SAT)} = \begin{cases} 2,74(3) & \text{Hexagonal,} \\ 1,90(3) & \text{Quadrada,} \\ 1,484(9) & \text{Triangular.} \end{cases}$$



Figura 5.6 – Comprimento de persistência (a) rede hexagonal e (b) rede quadrada. Em ambos os casos, as linhas cheias correspondem ao ajuste da Eq. 4.6, enquanto as linhas pontilhadas correspondem ao ajuste pela Eq. 4.7. Os resultados são consistentes com $\Phi_{eff} \approx -0.3$, o mesmo valor encontrado no estudo da SAW [31].

Cada estimativa de λ_{∞} é igual ao valor médio das estimativas para cada N_{min} . A barra de erro é duas vezes a amplitude, maior menos o menor valor de $\lambda_{\infty}(N_{min})$ estimados. Todos os resultados e comportamentos encontrados para λ_N na SAT são inteiramente compatíveis com a SAW. Não observamos a dependência $\lambda_N \sim N^w$, com w dependendo de z, mas a convergência para uma constate rede-dependente, que decresce com o aumento de z. Vale lembrar que qualquer correção relevante com expoente $\Delta_1 = 11/16$ mudaria o comportamento de λ_N em comparação ao que observamos para a SAW.

5.4 Relação entre as Grandezas Conformacionais nos modelos SAW e SAT

Na Ref. [31], fazemos um ansatz para o valor assintótico do comprimento de persistência. λ_{∞} em redes bidimensionais é duas vezes a projeção definida por um par de versores unitários, no caso da rede quadrada $e_1 = (1,0)$ e $e_2 = (0,1)$ com diagonal $\sqrt{2}$, resultando em $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{2}$. A Tab. 5.1 mostra as estimativas de λ_{∞} para SAW e para a SAT. Nesta mesma tabela, apresentamos a razão $\lambda_{\infty}^{(SAW/SAT)} =$ $\lambda_{\infty}^{(SAW)}/\lambda_{\infty}^{(SAT)}$, que é próxima ao fator $\sqrt{z/2}$. A última coluna da Tab. 5.1 mostra que o desvio de $\sqrt{z/2}$ é de no máximo 4.7%, o que ocorre para a rede quadrada.

Tabela 5.1 – Ansatz para o valor de λ_{∞} , o qual é proporcional à duas vezes a projeção definida pelo conjunto de versores da rede $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{2}$ para a rede quadrada e $\lambda_{\infty} = 2\sqrt{3}$ para a rede hexagonal. Para a rede triangular temos $\lambda_{\infty} = (3\sqrt{3} + 5)/4$. Estes valores para a SAW são apresentados na primeira coluna, enquanto a última coluna corresponde à razão $\lambda_{\infty}^{(SAW/SAT)}$ corrigida pelo termo rede dependente $\sqrt{z/2}$.

Lattice	$\lambda_{\infty}^{(SAW)}$	$\lambda_{\infty}^{(SAT)}$	$\lambda_{\infty}^{(SAW/SAT)}$	$(z/2)^{-1/2}\lambda_{\infty}^{(SAW/SAT)}$
HEX	3,464	2,7360	1,2661	1,0338
SQR	2,828	1,9099	1,4809	1,0472
TRI	2,549	1,4839	1,7178	0,9918

Geometricamente, λ_N é proporcional à área de um *annulus*: $\lambda_N = 1/2 + (\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N - \langle \vec{R}_{N-1,e}^2 \rangle_N)/2$. O que ocorre para SATs em duas dimensões é que a área decrementa com o fator $\sqrt{z/2}$, quanto maior z, mais compacto $\langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N$. Note que o fator z/2 é exatamente igual ao número de vezes que um sítio pode ser visitado mais de uma vez; exceto o sítio inicial que pode ser visitado até z/2 + 1 vezes.

Depois de encontrar que o termo $\sqrt{z/2}$ relaciona λ_{∞} entre a SAW e SAT, surge a pergunta se outras grandezas obedecem à esta relação. Para responder essa questão nós utilizamos as estimativas de $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ and $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$ oriundas do estudo de Sokal et. al. [73]. A amplitude do termo de escala principal para a SAW é reproduzida na Tab. 5.2, em conjunto com as estimativas de $A_{R_x}^{(SAT)}$ para a SAT. Comparando as amplitudes para ambos os modelos notamos que $A_{R_x}^{(SAT)}$ é reduzido por um fator aproximadamente $\sqrt{2}$, como ilustrado na última coluna da Tab. 5.2.

O decremento de A_{R_x} pode ser compreendido em termos do comprimento de persistência interno

$$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N = 2 \sum_{j=1}^N \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N - N, \qquad (5.5)$$

onde $\lambda_N = \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N$ está incluso nesta somatória. Uma vez que $\langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N^{(SAT)} \propto \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N^{(SAW)} / \sqrt{z/2}$, esperamos que o comprimento de persistência interno $\langle \vec{R}_j \cdot u_j \rangle_N$ diminua por um fator $\sqrt{z/2}$, tal expectativa é suportada pelos gráficos da Fig. 5.7. Em termos geométricos $\langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$ é proporcional ao incremento de área do

Tabela 5.2 – Amplitude do termo dominante, $N^{3/2}$, para a distância quadrática média e para o raio quadrático de giração. Os valores de $A_{R_x}^{(SAT)}$ para a SAT, quando multiplicados pelo fator $\sqrt{z/2}$ são próximos à $A_{R_x}^{(SAW)}$ para o modelo SAW. No caso da rede triangular, a diferença é de menos de 1%.

Rede	_	$A_{R_x}^{(SAW)}$	$A_{R_x}^{(SAT)}$	$A_{R_x}^{(SAW/SAT)}$	$(z/2)^{-1/2} A_{R_x}^{(SAW/SAT)}$
SQR	$\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$	0,77124	0,59601	1,29400	0,91499
	$\langle \vec{R}_{N,g}^2 angle_N$	0,10823	0,08360	1,29462	0,91543
TRI	$\langle \vec{R}_{N,e}^2 angle_N$	0,71174	0,40953	1,73794	1,00340
	$\langle \vec{R}_{N,g}^2 angle_N$	0,09989	0,05742	1,73963	1,00437

j-ésimo annulus, esta área é aproximadamente $\sqrt{z/2}$ menor quando comparado ao modelo SAW.

A relação entre a amplitude dos termos dominantes, proporcional à $N^{3/2}$, não se aplica à rede hexagonal. Neste caso, a intersecção pode ocorrer apenas no começo ou na ponta da trajetória, dessa forma o caminho não é compactado na parte interna. Um fato interessante é que a intersecção do passo inicial/final é suficiente para reduzir $\lambda_{\infty}^{(SAT)}$ por um fator $\sqrt{z/2}$ para a rede hexagonal.

5.5 Conclusão

Neste capítulo revisitamos o modelo SAT em redes regulares bidimensionais. Encontramos evidências convincentes que $\Delta_1 = 3/2$, como no modelo SAW, enquanto as estimativas de ν_0 não dependem da rede ou da grandeza conformacional. Além disso, os dados de boa qualidade permitem a estimativa da amplitude do termo principal e do primeiro termo de correção de escala para distância quadrática média e para o raio quadrático de giração. Observamos que a razão entre essas duas amplitudes é significativamente maior para $\langle \vec{R}_{N,g}^2 \rangle_N$, quando comparado com o modelo SAW, a razão também depende da rede. Tal resultado indica que os maiores efeitos de tamanho finito são originados pela maior amplitude dos termos de correção de escala, ao invés de $\Delta_1 < 1$ (considere ainda que a maioria das simulações utilizam caminhadas de centenas de passos). Analogamente, o comprimento de



Figura 5.7 – Razão entre o comprimento de persistência interno na SAW e na SAT para N = 400 e N = 1000. Este gráfico revela três comportamentos distintos. Para $j \ll N$, o IPL é próximo de 1, uma vez que para caminhos pequenos há um número baixo de intersecções da trajetória com ela mesma (poucos sítios são visitados mais de uma vez). Para $j \approx N$, os movimentos de pivotamento levam a trajetória a uma compactação maior. No regime intermediário a razão é praticamente constante, para N = 1000 temos $\langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N^{(SAW)} / \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N^{(SAT)} \approx 1,28$, próximo à $\sqrt{z/2} = \sqrt{2}$ da rede quadrada.

persistência converge para uma constante rede dependente λ_{∞} . Baseados na razão $\lambda_{\infty}^{(SAW)}/\lambda_{\infty}^{(SAT)} \propto \sqrt{z/2}$ encontramos que o número de coordenação, representado pelo termo $\sqrt{z/2}$, relaciona as amplitudes dos termos dominantes entre o modelo SAW e SAT. Este resultado quantifica a dependência das grandezas conformacionais com a rede, em outras palavras, uma propriedade geométrica do SAT. O estudo deixa em aberto a relação entre as grandezas conformacionais para as redes tridimensionais, cúbica e diamante, onde o fator conectando a amplitude dos termos dominantes pode ser distinto.

Capítulo 6

Conclusão

Nesta tese apresentamos os resultados para o comportamento de escala de grandezas conformacionais, especialmente o comprimento de persistência, para os modelos SAW e SAT em redes regulares. Os modelos em questão são apresentados no Cap. 2, onde discutimos a caracterização da SAW/SAT por meio de grandezas conformacionais. O Cap. 3 dedica-se aos métodos computacionais para geração destas trajetórias e análise de erro; dá-se ênfase ao algoritmo do pivô pois utilizamos o método de pivotamento para geração de SAWs/SATs. Os principais resultados são sumarizados a seguir.

No Cap. 4 propomos uma abordagem para análise do comportamento de escala de grandezas conformacionais com base no comprimento de persistência interno $\mathcal{I}_j = \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_j \rangle_N$. Para modelos de caminhada aleatória com caminhos equiprováveis perante transformações ortogonais estabelecemos uma nova relação entre λ_N e $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$. Com o uso de dados de simulação para trajetórias curtas fomos capazes de verificar a convergência do comprimento de persistência em acordo com a serie $\lambda_N = \lambda_{\infty} + \alpha_1 N^{\Phi_1} + \alpha_1 N^{\Phi_2} + \cdots$ para redes quadrada e cúbica. Estendemos o estudo de λ_N para outras redes: hexagonal, triangular e diamante e aumentamos o tamanho da trajetórias para até $N = 10^4$ nas redes quadrada e cúbica. Os dados gerados pelo algoritmo de pivotamento são mais precisos e corroboram a convergência de λ_N para uma constante rede dependente no limite $N \to \infty$. Melhoramos ainda mais as estimativas de λ_{∞} ao introduzir a função $\lambda_N = \lambda_{\infty} + \alpha_{eff} N^{\Phi_{eff}}$ em conjunto com critérios de qualidade e compatibilidade de ajuste. A grandeza $\lambda_N/\lambda_{\infty}$ para diferentes redes, em uma mesma dimensão espacial, colapsa em uma única curva, revelando uma característica universal de λ_N para o modelo SAW. Ao avaliar o valor de λ_{∞} para cada rede formulamos um *ansatz* para a dependência com os versores unitários. Para as redes bidimensionais λ_{∞} é proporcional à duas vezes a diagonal definida por estes versores, enquanto para o caso tridimensional λ_{∞} é ligeiramente maior que a diagonal definida por um par de versores. Ainda com respeito ao comprimento de persistência, uma maneira alternativa de estimar λ_{∞} com um único *ensemble* carece de mais atenção, sendo baseada na grandeza $\lambda_{N,j} = \langle \vec{R}_j \cdot \vec{u}_N \rangle_N$. Esta última abordagem para estimar λ_{∞} é especialmente importante quando há poucos *ensembles* disponíveis, situação que envolve dados de polímeros reais, por exemplo. No que concerne à geração de SAWs, há pontos que devem ser investigadas. Uma destes pontos é a melhoria do algoritmo de pivotamento escolhendo-se uma operação de simetria que será ou não aplicada com base nos sítios próximos ao ponto de pivotamento. Há ainda um novo algoritmo em desenvolvimento, que apaga parte da trajetória probabilisticamente quando o caminhante encontra-se armadilhado. A vantagem deste algoritmo é ser eficiente na geração de trajetórias descorrelacionadas.

No Cap. 5 revisitamos o modelo SAT em redes regulares bidimensionais com o algoritmo de pivotamento. Há evidências que $\Delta_1 = 3/2$ e $\nu_0 = 3/4$ independentemente da rede ou grandeza conformacional utilizadas para estimar estes expoentes, as amplitudes do termo principal e do primeiro termo de correção analítico são estimadas para $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$ e $\langle \vec{R}_{N,q}^2 \rangle_N$. A razão da amplitude do termo de correção pelo termo principal é significativamente maior para a grandeza raio de giração no modelo SAT, em comparação à SAW. Tal resultado indica que os maiores efeitos de tamanho finito são originados de uma maior amplitude dos termos de correção de escala, ao invés de $\Delta_1 < 1$, soma-se ainda o fato que vários estudos utilizam caminhadas curtas. Analogamente à SAW, o comportamento do comprimento de persistência converge para uma constante rede-dependente λ_{∞} . Baseados na razão $\lambda_{\infty}^{(SAW)}/\lambda_{\infty}^{(SAT)} \propto \sqrt{z/2}$ desvendamos a influência da rede, na qual a amplitude dos termos dominantes é reduzida pelo fator $\sqrt{z/2}$. Este resultado quantifica a dependência das grandezas conformacionais com a rede, um propriedade do modelo SAT. Uma questão em aberto é o fator rede dependente das grandezas conformacionais, conectando a SAW e a SAT, para o caso tridimensional.

Os estudos apresentados nesta tese não contemplam todos os temas que de-

senvolvi no meu período de doutorado. Restringimos nossos estudos aos modelos SAW e SAT por uma questão de consistência e coerência de apresentação. Os estudos que concorreram ao apresentado aqui dividem-se em dois grupos: (i) caracterização da distribuição do tamanho da vegetação nas Drylands e (ii) desenvolvimento de algoritmo para a caminhada determinista parcialmente autorrepulsiva (CDPA). No primeiro caso, investigamos como a distribuição de tamanho dos *patchs* (aglomerado de plantas) comporta-se em função da cobertura de vegetação do terreno. Foi possível identificar e caracterizar a distribuição de tamanhos, assim como os regimes de cobertura e suas transições, em função da cobertura de vegetação do terreno [83, 84]. A caminhada determinista parcialmente autorrepulsiva (CDPA) em meios desordenados, também conhecida como caminhada do turista, é definida por um caminhante que explora N_s sítios em um meio desordenado (substrato) com uma memória μ , com $0 \le \mu \le N - 1$ [6, 61]. A dinâmica da CDPA impede que o sítio atual, onde o caminhante encontra-se, seja revisitado nos próximos μ passos. A trajetória resultante é composta de duas partes: uma parte não periódica de t passos (transiente) e uma parte periódica de p passos (atrator) onde o caminhante revisita o mesmo conjunto de sítios indefinidamente. Para este modelo desenvolvemos um novo algoritmo (não publicado) que permite realizar caminhada com $\mu \approx N$ de maneira muito mais eficiente quando comparado aos métodos anteriores (as trajetórias são, em geral, ordens de grandeza maiores que o tamanho N_s do sistema quando $\mu \approx N$).

Pela primeira vez será possível estudar o comportamento do caminhante em todo o espectro de memória, principalmente $\mu \approx N$, de maneira eficiente.

\mathbf{Refer} ências¹

- C. R. F. Granzotti, "Caminhadas com memória em meios regulares e desordenados: aspectos estáticos e dinâmicos", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015. 1, 13, 37
- [2] B. MANDELBROT, "The variation of certain speculative prices", The Journal of Business, vol. 36, no. 4, pp. 394–419, 1963. 1
- [3] K. Pearson, "The problem of the random walk", Nature, vol. 72, p. 294, 1905. 1
- [4] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen", Annalen der physik, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905. 1
- [5] M. Von Smoluchowski, "Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen", Annalen der physik, vol. 326, no. 14, pp. 756–780, 1906. 1
- [6] G. F. Lima, A. S. Martinez e O. Kinouchi, "Deterministic walks in random media", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 010603, Jun 2001. 1, 65
- [7] M. A. A. da Silva, J. C. Cressoni, G. M. Schütz, G. M. Viswanathan e S. Trimper, "Non-gaussian propagator for elephant random walks", *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 022115, Aug 2013. 1
- [8] J. Berbert, R. S. González e A. S. Martinez, "Ergodic crossover in partially self-avoiding stochastic walks", *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 032119, 2013. 1

 $^{^{1}\}mathrm{De}$ acordo com o estilo LMSC (baseado no estilo IEEE Transactions - Electrical and Electronics Engineers).

- [9] Y. ban Chan e A. Rechnitzer, "A Monte Carlo study of non-trapped selfavoiding walks", Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, vol. 45, no. 40, p. 405004, 2012. 1
- [10] G. M. Akselrod, P. B. Deotare, N. J. Thompson, J. Lee, W. A. Tisdale, M. A. Baldo, V. M. Menon e V. Bulović, "Visualization of exciton transport in ordered and disordered molecular solids", *Nature Communications*, vol. 5, no. 3646, pp. 1–8, 2014.
- [11] E. A. Codling, M. J. Plank e S. Benhamou, "Random walk models in Biology", Journal of The Royal Society Interface, vol. 5, no. 25, pp. 813–834, 2008. 1
- [12] W. Paul e J. Baschnagel, Stochastic Processes: From Physics to Finance. Springer, 1999. 1
- [13] N. Boccara, Modeling complex systems. Springer Science & Business Media, 2010. 1
- [14] A. R. Backes, W. N. Gonçalves, A. S. Martinez e O. M. Bruno, "Texture analysis and classification using deterministic tourist walk", *Pattern Recognition*, vol. 43, no. 3, pp. 685–694, 2010. 1
- [15] N. Madras e G. Slade, *The Self-Avoiding Walk*. Modern Birkhäuser Classics, Springer, 2012. 2, 28, 50
- [16] A. Malakis, "The trail problem on the square lattice", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 9, no. 8, p. 1283, 1976. 2, 8, 16, 50
- [17] E. Ding e Y. Huang, "Monte Carlo simulation of SATs in 2D", Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, vol. 1, no. 1, pp. 21–27, 1996.
 2, 51, 58
- [18] P. de Gennes, Scaling concepts in polymer physics. Cornell Univ. Pr., 1979. 2, 8, 11, 13, 50
- [19] P. Belohorec, Renormalization group calculation of the universal critical exponents of a polymer molecule. Tese de Doutorado, The University of Guelph, 1997. 2, 8, 14

- [20] C. P. Herrero e M. Saboyá, "Self-avoiding walks and connective constants in small-world networks", *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 026106, Aug 2003. 2
- [21] C. P. Herrero, "Kinetic growth walks on complex networks", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 38, pp. 4349–4364, may 2005. 2
- [22] C. J. J. Herrmann, R. Metzler e R. Engbert, "A self-avoiding walk with neural delays as a model of fixational eye movements", *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 12958, 2017. 2
- [23] I. Jensen, "A new transfer-matrix algorithm for exact enumerations: self-avoiding walks on the square lattice", arXiv preprint arXiv:1309.6709, 2013.
 2, 13
- [24] R. D. Schram, G. T. Barkema e R. H. Bisseling, "Exact enumeration of selfavoiding walks", *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2011, no. 06, p. P06019, 2011. 2, 13
- [25] A. D. Sokal, "Monte Carlo methods for the self-avoiding walk", arXiv:heplat/9405016v1, 1994. 2, 23, 51
- [26] E. J. J. van Rensburg, "Monte Carlo methods for the self-avoiding walk", Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, vol. 42, no. 32, p. 323001, 2009. xxi, 2, 13, 14
- [27] P. Grassberger, "On persistency in self-avoiding random walks", *Physics Letters A*, vol. 89, no. 8, pp. 381–384, 1982. 2, 4, 35, 38, 58
- [28] S. Redner e V. Privman, "Persistency of two-dimensional self-avoiding walks", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 20, no. 13, p. L857, 1987.
 2, 4, 35, 38, 46, 58
- [29] E. Eisenberg e A. Baram, "The persistence length of two-dimensional selfavoiding random walks", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 36, no. 8, p. L121, 2003. 2, 4, 35, 38, 46, 58

- [30] C. R. F. Granzotti, A. S. Martinez e M. A. A. da Silva, "Scaling analysis of random walks with persistence lengths: Application to self-avoiding walks", *Phys. Rev. E*, vol. 93, p. 052116, 2016. 3, 4, 35, 37, 40, 48, 50, 51
- [31] C. R. F. Granzotti, F. L. Ribeiro, A. S. Martinez e M. A. A. da Silva, "Persistence length convergence and universality for the self-avoiding random walk", *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 52, no. 7, p. 075002, 2019. xviii, 3, 4, 35, 50, 51, 59
- [32] C. R. F. Granzotti, "Self-avoiding trail model in two-dimensional regular lattices: Study of conformational quantities and relation with the self-avoiding walk model". 5, 49
- [33] G. Witz, K. Rechendorff, J. Adamcik e G. Dietler, "Conformation of circular DNA in two dimensions", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 148103, 2008. 8, 11, 12
- [34] K. Rechendorff, G. Witz, J. Adamcik e G. Dietler, "Persistence length and scaling properties of single-stranded DNA adsorbed on modified graphite", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 9, pp. –, 2009. 8, 11
- [35] S. B. Lee e H. Nakanishi, "Crossover scaling in biased self-avoiding walks", *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 1953–1962, 1986.
- [36] K. Haydukivska e V. Blavatska, "Lattice models of directed and semiflexible polymers in anisotropic environment", *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 48, no. 42, p. 425002, 2015. 8
- [37] M. C. Tesi, E. J. J. van Rensburg, E. Orlandini e S. G. Whittington, "Interacting self-avoiding walks and polygons in three dimensions", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 29, no. 10, p. 2451, 1996. 8
- [38] A. Bedini, A. L. Owczarek e T. Prellberg, "Self-avoiding trails with nearestneighbour interactions on the square lattice", *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 46, no. 8, p. 085001, 2013. 8, 50

- [39] T. Prellberg, "Scaling of self-avoiding walks and self-avoiding trails in three dimensions", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 34, no. 43, p. L599, 2001. 8, 51
- [40] E. Tishkovsky, "Random walk and interaction of vacancies with imperfections in diamond lattice as a discrete markovian process", *physica status solidi* (b), vol. 113, no. 2, pp. 459–466, 1982. xiii, 9, 32
- [41] J. Klafter e I. M. Sokolov, First Steps in Random Walks: From Tools to Applications. Oxford Scholarship Online, 2013. 10, 11
- [42] C. Cantor e P. Schimmel, Biophysical Chemistry: Part III: The Behavior of Biological Macromolecules. Biophysical Chemistry, W. H. Freeman, 1980. 10, 11, 46
- [43] M. Rubinstein e R. Colby, Polymer Physics. OUP Oxford, 2003. 11, 12
- [44] I. Teraoka, Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. John Wiley & Sons, 2002. 11
- [45] B. Maier e J. O. R\u00e4dler, "Conformation and self-diffusion of single dna molecules confined to two dimensions", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 1911–1914, 1999. 12
- [46] E. Ercolini, F. Valle, J. Adamcik, G. Witz, R. Metzler, P. De Los Rios, J. Roca e G. Dietler, "Fractal dimension and localization of dna knots", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 058102, 2007. 12
- [47] F. Valle, M. Favre, P. De Los Rios, A. Rosa e G. Dietler, "Scaling exponents and probability distributions of DNA end-to-end distance", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 158105, 2005. 12
- [48] G. S. Manning, "A procedure for extracting persistence lengths from lightscattering data on intermediate molecular weight dna", *Biopolymers*, vol. 20, no. 8, pp. 1751–1755, 1981. 12
- [49] C. B. Post, "Excluded volume of an intermediate-molecular-weight dna. a monte carlo analysis", *Biopolymers*, vol. 22, no. 4, pp. 1087–1096, 1983. 12

- [50] M. G. S., "The persistence length of dna is reached from the persistence length of its null isomer through an internal electrostatic stretching force", *Biophysical Journal*, vol. 91, no. 10, pp. 3607–3616, 2006. 12
- [51] P. Grassberger, "The critical behaviour of two-dimensional self-avoiding random walks", Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, vol. 48, no. 3, pp. 255–260, 1982. 16
- [52] M. B. Priestley, Spectral Analysis and Time Series. Academic Press, London, 1981. 22
- [53] O. Häggström, Finite Markov chains and algorithmic applications. Student Texts, Cambridge University Press, 2002. 23
- [54] M. N. Rosenbluth e A. W. Rosenbluth, "Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 356–359, 1955. 23
- [55] F. L. McCrackin, "Weighting methods for Monte Carlo calculation of polymer configurations", J. Res. NBS, Section B (Mathematics and Mathematical Physics) B, vol. 76, pp. 193–200, 1972. 25
- [56] P. Grassberger, "Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000", *Physical Review E*, vol. 56, no. 3, p. 3682, 1997. 26
- [57] H.-P. Hsu e P. Grassberger, "A review of Monte Carlo simulations of polymers with PERM", Journal of Statistical Physics, vol. 144, no. 3, pp. 597–637, 2011.
 26
- [58] N. Madras e A. Sokal, "The pivot algorithm: A highly efficient Monte Carlo method for the self-avoiding walk", *Journal of Statistical Physics*, vol. 50, no. 1-2, pp. 109–186, 1988. 27, 28, 30, 39
- [59] T. Kennedy, "A faster implementation of the pivot algorithm for self-avoiding walks", *Journal of Statistical Physics*, vol. 106, no. 3-4, pp. 407–429, 2002. 32

- [60] A. Caliri e M. Da Silva, "Geometrical effects on folding of macromolecules", The Journal of Chemical Physics, vol. 106, no. 18, pp. 7856–7861, 1997. 32
- [61] C. A. S. Terçariol e A. S. Martinez, "Influence of memory in deterministic walks in random media: Analytical calculation within a mean-field approximation", *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 031111, Sep 2008. 36, 65
- [62] C. R. F. Granzotti e A. Souto Martinez, "Distance statistics in random media", *The European Physical Journal B*, vol. 87, no. 4, pp. 1–5, 2014. 36
- [63] N. Clisby, R. Liang e G. Slade, "Self-avoiding walk enumeration via the lace expansion", *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 40, no. 36, p. 10973, 2007. 37
- [64] H.-P. Hsu, W. Paul e K. Binder, "Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: insight from simulations", *Polymer Science Series C*, vol. 55, no. 1, pp. 39–59, 2013. 38
- [65] B. Li, N. Madras e A. D. Sokal, "Critical exponents, hyperscaling, and universal amplitude ratios for two- and three-dimensional self-avoiding walks", *Journal* of Statistical Physics, vol. 80, no. 3-4, pp. 661–754, 1995. xviii, 39, 40, 41, 56
- [66] D. Randall e A. Sinclair, "Self-testing algorithms for self-avoiding walks", Journal of Mathematical Physics, vol. 41, no. 3, pp. 1570–1584, 2000. 39
- [67] R. Oberdorf, A. Ferguson, J. L. Jacobsen e J. Kondev, "Secondary structures in long compact polymers", *Phys. Rev. E*, vol. 74, p. 051801, Nov 2006. 39
- [68] N. Clisby, "Accurate estimate of the critical exponent ν for self-avoiding walks via a fast implementation of the pivot algorithm", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 055702, Feb 2010. 40, 41
- [69] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky e W. T. Vetterling, Numerical Recipes in C. Cambridge University Press, 1 ed., 1988. 40
- [70] A. Malakis, "Self-avoiding walks on oriented square lattices", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 8, no. 12, p. 1885, 1975.

- [71] A. J. Guttmann, "Lattice trails. ii. numerical results", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 18, no. 4, p. 575, 1985. 50
- [72] H. Blöte, M. Batchelor e B. Nienhuis, "Collapse of a polymer in two dimensions", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 251, no. 1, pp. 95– 103, 1998. 50
- [73] S. Caracciolo, A. J. Guttmann, I. Jensen, A. Pelissetto, A. N. Rogers e A. D. Sokal, "Correction-to-scaling exponents for two-dimensional self-avoiding walks", *Journal of Statistical Physics*, vol. 120, no. 5-6, pp. 1037–1100, 2005. 50, 55, 56, 58, 60
- [74] D. Burnette e H. Lim, "Mathematical models and computer enumerations of polymers with loops", *Mathematical and Computer Modelling*, vol. 14, pp. 486
 - 493, 1990. 50
- [75] K. Wu e R. M. Bradley, "Collapse transition of self-avoiding walks and trails by real-space renormalization", *Phys. Rev. A*, vol. 41, pp. 6845–6851, Jun 1990. 50
- [76] D. C. Rapaport, "Asymptotic properties of lattice trails", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 18, no. 8, p. L475, 1985. 50
- [77] H. A. Lim e H. Meirovitch, "Computer simulation of trails on a square lattice. i. trails at infinite temperature", *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 4176–4185, Apr 1989. 51, 58
- [78] D. E. Burnette e H. A. Lim, "Persistency studies of trails and silhouettes on square and triangular lattices", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 22, no. 15, p. 3059, 1989. 51, 58
- [79] I. Guim, H. W. J. Blöte e T. W. Burkhardt, "Universality class of trails in two dimensions", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 30, no. 2, p. 413, 1997. 51, 55
- [80] A. R. Conway e A. J. Guttmann, "Square lattice self-avoiding walks and corrections to scaling", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 5284–5287, 1996. 55

- [81] J. W. Lyklema e K. Kremer, "Correction to scaling exponent for the twodimensional self-avoiding walk", *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3182–3184, Mar 1985. 55
- [82] S. Caracciolo, M. S. Causo, P. Grassberger e A. Pelissetto, "Determination of the exponent γ for saws on the two-dimensional manhattan lattice", Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 32, no. 16, p. 2931, 1999. 56
- [83] F. Meloni, C. R. F. Granzotti, S. Bautista e A. S. Martinez, "Scale dependence and patch size distribution: clarifying patch patterns in mediterranean drylands", *Ecosphere*, vol. 8, no. 2, p. e01690, 2017. 65
- [84] F. Meloni, G. M. Nakamura, C. R. Granzotti e A. S. Martinez, "Vegetation cover reveals the phase diagram of patch patterns in drylands", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 534, p. 122048, 2019. 65

Apêndice A

Ajuste do Comprimento de Persistência

Neste apêndice apresentamos alguns parâmetros de ajuste, estimados durante o estudo de λ_N para a SAW no capítulo 4.

Tabela A.1 – Ajuste de λ_N de acordo com a Eq. 4.6 com os expoentes $\Phi_1 = 2\nu_0 - 2$ e $\Phi_2 = 2\nu_0 - \Delta_1 - 1$ fixos. Para redes bidimensionais, utilizamos dados de λ_N de N = 5 até N = 10000 na rede quadrada, de N = 5 até N = 2000 na rede hexagonal e na rede triangular. Para as redes cúbica e diamante realizamos o ajuste para dados no intervalo de N = 1até N = 2000. Para redes bidimensionais as estimativas de λ_∞ são assintoticamente menores que o valor de λ_N para $N \gg 1$ (os dados podem ser encontrados no apêndice 2, isso ocorre pela ausência de termos de correção de escala adicionais).

Rede	λ_∞	$\sigma_{\lambda_{\infty}}$	α_1	σ_{lpha_1}	α_2	σ_{lpha_2}
SQR	2.664	0.007	-3.530	0.105	2.947	0.272
TRI	2.396	0.005	-2.964	0.069	2.294	0.169
HEX	3.230	0.011	-4.222	0.143	3.139	0.348
CUB	1.4217	0.0007	-0.4021	0.0032	-0.0202	0.0031
DIA	1.6611	0.0009	-0.6821	0.0046	0.0217	0.0045
Tabela A.2 – Ajuste de λ_N de acordo com a Eq. 4.7. Note que em todos os casos o valor de λ_{∞} é o mesmo ou maior comparado à estimativa com dois expoentes fixos A.1 (considere as barras de erros). Os *ensembles* utilizados nestes ajustes são os mesmos da Tab. A.1. Em ambos os casos, nas redes bidimensionais e tridimensionais, o erro na estimativa de λ_{∞} são subestimados devido a efeitos não controlados, tal como a autocorrelação e efeitos de tamanho finito. Para as redes tridimensionais esperamos $\Phi_{eff} \approx \Phi_1$, uma vez que a amplitude α_2 é aproximadamente zero. Iniciando o ajuste para N > 1 chegamos em um valor de $\Phi_{eff} \approx -0.82$ para a rede cúbica e diamante.

Rede	λ_{∞}	$\sigma_{\lambda_{\infty}}$	α_{eff}	$\sigma_{lpha_{eff}}$	Φ_{eff}	$\sigma_{\Phi_{eff}}$
SQR	2.789	0.005	-1.808	0.009	-0.293	0.004
TRI	2.507	0.003	-1.604	0.004	-0.301	0.002
HEX	3.389	0.017	-2.326	0.025	-0.304	0.009
CUB	1.4201	0.0004	-0.4204	0.0011	-0.7877	0.0041
DIA	1.6628	0.0005	-0.6627	0.0016	-0.8535	0.0044

Tabela A.3 – Estimativas de λ_{∞} a partir do ajuste de λ_N a partir da equação $\lambda_N - \lambda_{\infty}^E = \alpha_{eff} N^{\phi_{eff}} \operatorname{com} \lambda_{\infty}^{(E)}$, em um intervalo, para cada ajuste de dados. Os valores de λ_{∞}^E nesta tabela são aqueles que minimizam a estatística χ^2 para cada valor de N_m (valor no qual o ajuste começa). Para as redes tridimensionais, a rápida convergência para um mesmo valor faz as estimativas com diferentes valores de N_m convergir para um mesmo valor de λ_{∞}^E . Ainda, para as redes tridimensionais, utilizamos dados de simulação MC até N = 1000, acima desse tamanho o valor de λ_N praticamente convergiu para o valor assintótico, λ_{∞} ; incluir ensembles maiores apenas degrada a qualidade do ajuste.

N_m	SQT	HEX	TRI	CUB	DIA
5	_	_	_	1.420130	1.664218
10	2.817177	3.467226	2.525533	1.420314	1.664393
15	2.818427	3.459101	2.529908	1.420314	1.664393
20	2.820302	3.464726	2.533033	1.420314	1.664568
25	2.820927	3.464726	2.534908	1.420314	1.664393
30	2.822177	3.468476	2.536783	1.420405	1.664568
35	2.823427	3.468476	2.538033	1.420405	1.664568
40	2.825302	3.470976	2.538658	1.420405	1.664568
45	2.827177	3.472226	2.539908	1.420405	1.664568

Apêndice B

Dados de Simulação Monte Carlo

Neste apêndice, em vistas da completeza e clareza, apresentamos os dados de simulação Monte Carlo obtidos para diversas grandezas conformacionais no modelos SAW e SAT. As tabelas estão organizadas por modelo, SAW ou SAT, e cada tabela corresponde aos dados para uma determinada rede. As estimativas constantes nas tabelas são:

- N: Número de passos (tamanho da trajetória);
- PVA: Tentativas de pivotamento;
- *f*: fração de aceitação das tentativas de pivotamento;
- λ_N : comprimento de persistência, definido como a média $(\langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_1 \rangle_N + \langle \vec{R}_N \cdot \vec{u}_N \rangle_N)/2;$
- $\langle R_N \rangle_N = \sqrt{\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N}$: a distância ponta-a-ponta média;
- $\langle \vec{R}_{N,e}^2 \rangle_N$: a distância quadrática média;
- ξ_N^e : ângulo formado entre $\lambda_N \in \langle R_N \rangle_N$.

B.1 Modelo SAW

N	PVA	f	$\langle R_N \rangle_N$	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	λ_N	ξ^e_N
20	10^{11}	0.54872	8.00757(28)	72.0770(44)	2.04188(53)	1.31296
25	10^{11}	0.52558	9.41422(33)	99.9465(66)	2.08579(57)	1.34738
30	10^{11}	0.50684	10.76705(24)	130.8412(51)	2.12374(50)	1.37224
35	10^{11}	0.49185	12.05188(22)	164.1922(58)	2.15132(49)	1.39132
40	10^{11}	0.47895	13.30213(21)	200.1099(56)	2.17642(42)	1.40645
45	10^{11}	0.46804	14.50478(23)	238.1556(71)	2.19612(55)	1.41881
50	$5 \cdot 10^{10}$	0.45832	15.68237(17)	278.4673(64)	2.21390(38)	1.42913
100	10^{11}	0.39956	26.21930(52)	780.230(28)	2.31747(58)	1.48229
200	10^{11}	0.34829	43.95281(91)	2195.080(75)	2.4019(18)	1.51612
400	10^{11}	0.30371	73.78860(82)	6190.11(13)	2.4727(23)	1.53728
350	10^{11}	0.31182	66.77387(78)	5068.72(10)	2.4599(23)	1.53395
450	10^{11}	0.29674	80.5881(11)	7383.89(18)	2.4828(29)	1.53998
500	10^{11}	0.29065	87.2000(15)	8645.67(31)	2.4919(22)	1.54220
600	10^{11}	0.28041	99.95141(93)	11359.92(22)	2.5052(29)	1.54572
700	10^{11}	0.27205	112.1827(48)	14311.01(1.13)	2.5194(65)	1.54834
800	10^{11}	0.26502	123.9819(29)	17480.43(82)	2.5338(92)	1.55035
900	10^{11}	0.25897	135.4174(18)	20854.27(52)	2.5404(46)	1.55202
1000	10^{11}	0.25368	146.5397(33)	24421.17(1.06)	2.5472(64)	1.55341
1200	10^{11}	0.24480	167.9929(53)	32096.05(2.00)	2.561(10)	1.55554
1400	10^{11}	0.23755	188.5635(73)	40438.70(3.05)	2.573(12)	1.55714
1600	10^{11}	0.23145	208.4110(66)	49400.14(3.07)	2.577(12)	1.55845
1800	10^{11}	0.22620	227.6478(78)	58941.940(3.72)	2.586(15)	1.55943
2000	10^{11}	0.22162	246.353(12)	69026.76(6.49)	2.591(20)	1.56027
3000	10^{11}	0.20485	333.8611(91)	126779.08(7.11)	2.622(19)	1.56294
4000	$1.5\cdot 10^{11}$	0.19377	414.233(23)	195170.40(20.65)	2.632(37)	1.56444
6000	$2 \cdot 10^{11}$	0.17920	561.419(25)	358511.05(31.57)	2.645(40)	1.56607
8000	$1.4\cdot10^{11}$	0.16956	696.577(21)	551912.83(30.44)	2.669(44)	1.56695
10000	$1.2\cdot 10^{11}$	0.16246	823.478(38)	771326.73(72.13)	2.666(62)	1.56756

Tabela B.4 – Dados para a rede quadrada. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$ para todos os *ensembles* de N passos.

N	PVA	f	$\langle R_N \rangle_N$	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	λ_N	ξ^e_N
20	10^{11}	0.51186	8.66974(24)	84.4620(43)	2.45928(46)	1.28318
25	10^{11}	0.49083	10.16953(34)	116.7001(74)	2.51378(60)	1.32102
30	10^{11}	0.47348	11.61729(36)	152.4355(83)	2.56166(74)	1.34847
35	10^{11}	0.45964	12.98791(36)	190.895(10)	2.59561(68)	1.36958
40	10^{11}	0.44755	14.32572(44)	232.340(13)	2.62743(85)	1.38634
45	10^{11}	0.43737	15.60980(50)	276.157(17)	2.6518(11)	1.40011
50	10^{11}	0.42819	16.87021(27)	322.617(10)	2.6754(10)	1.41154
100	10^{11}	0.37228	28.14381(52)	899.810(30)	2.8061(13)	1.47092
200	10^{11}	0.32275	47.1324(11)	2525.66(11)	2.9152(25)	1.50891
400	10^{11}	0.27931	79.0967(19)	7115.08(33)	3.0047(35)	1.53279
600	10^{11}	0.25654	107.1312(21)	13053.59(51)	3.0517(54)	1.54229
800	10^{11}	0.24147	132.8811(40)	20083.43(1.21)	3.0802(85)	1.54763
1000	10^{11}	0.23038	157.0556(47)	28056.06(1.58)	3.1035(76)	1.55103
1200	$1.25\cdot 10^{11}$	0.22170	180.0425(72)	36870.27(2.70)	3.121(10)	1.55346
1400	$1.25\cdot 10^{11}$	0.21460	202.0901(78)	46453.50(3.52)	3.137(13)	1.55528
1600	$1.25\cdot 10^{11}$	0.20864	223.3600(65)	56746.68(3.36)	3.144(15)	1.55671
1800	$1.25\cdot 10^{11}$	0.20351	243.9723(88)	67703.87(4.66)	3.153(13)	1.55788
2000	$1.6\cdot 10^{11}$	0.19904	264.0255(94)	79290.96(5.18)	3.163(19)	1.55880

Tabela B.5 – Dados para a rede hexagonal. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$ para todos os *ensembles* de N passos.

B.2 Modelo SAT

N	PVA	f	$\langle R_N \rangle_N$	$\langle ec{R}^2 angle_N$	λ_N	ξ^e_N
20	10^{11}	0.56917	7.66036(14)	65.9945(22)	1.85800(33)	1.32579
25	10^{11}	0.54487	9.02218(15)	91.7293(27)	1.90001(31)	1.35862
30	10^{11}	0.52593	10.31666(21)	120.1097(46)	1.93215(47)	1.38240
35	10^{11}	0.51051	11.55784(22)	150.9063(55)	1.95793(50)	1.40056
40	10^{11}	0.49759	12.75513(16)	183.9387(42)	1.97928(53)	1.41498
45	10^{11}	0.48651	13.91558(38)	219.068(10)	1.99716(67)	1.42678
50	10^{11}	0.47684	15.04413(37)	256.174(11)	2.01291(52)	1.43658
100	10^{11}	0.41861	25.17127(66)	718.887(34)	2.1041(12)	1.48711
200	10^{11}	0.36863	42.20852(90)	2023.934(82)	2.1786(26)	1.51914
400	10^{11}	0.32560	70.8681(21)	5709.20(33)	2.2409(39)	1.53917
600	10^{11}	0.30322	95.9991(22)	10478.54(45)	2.2718(51)	1.54713
800	10^{11}	0.28845	119.0798(38)	16124.50(98)	2.2924(70)	1.55155
1000	10^{11}	0.27759	140.7495(57)	22528.45(1.70)	2.3064(99)	1.55442
1200	$1.25\cdot 10^{11}$	0.26907	161.3512(54)	29607.28(1.91)	2.3162(86)	1.55643
1400	$1.25\cdot 10^{11}$	0.26211	181.1091(59)	37303.35(2.46)	2.325(10)	1.55796
1600	$1.25\cdot 10^{11}$	0.25626	200.1706(50)	45570.19(2.18)	2.334(14)	1.55914
1800	$1.25\cdot 10^{11}$	0.25123	218.6465(71)	54371.40(3.32)	2.340(13)	1.56009
2000	$1.6 \cdot 10^{11}$	0.24683	236.6173(97)	63677.22(4.92)	2.347(16)	1.56087

Tabela B.6 – Dados para a rede triangular. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$ para todos os *ensembles* de N passos.

Tabela B.7 – Dados para a rede cúbica.	O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$
para todos os <i>ensembles</i> de	N passos.

N	PVA	f	$\langle R_N \rangle_N$	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	λ_N	ξ^e_N
10	5E+10	0.77747	3.89990(11)	16.81717(81)	1.35439(12)	1.21612
15	5E+10	0.74473	4.95590(10)	27.3928(11)	1.37028(13)	1.29065
20	5E+10	0.72138	5.88348(10)	38.74220(63)	1.38138(11)	1.33379
25	5E + 10	0.70407	6.71550(12)	50.6269(18)	1.38682(20)	1.36279
30	5E + 10	0.68990	7.48584(13)	63.0110(22)	1.39175(17)	1.38378
35	5E + 10	0.67828	8.20249(14)	75.7730(25)	1.39450(23)	1.39995
40	5E + 10	0.66820	8.88071(10)	88.9081(19)	1.39732(26)	1.41280
45	5E + 10	0.65953	9.52324(17)	102.3406(37)	1.39913(27)	1.42333
50	5E+10	0.65176	10.13888(21)	116.0764(43)	1.40095(29)	1.43217
100	1E+11	0.60285	15.29488(24)	265.1535(78)	1.40879(38)	1.47856
200	1E+11	0.55730	23.05635(15)	603.9800(70)	1.41337(51)	1.50945
400	1E+11	0.51506	34.73121(67)	1372.608(53)	1.41626(85)	1.53000
800	2E+11	0.47598	52.28651(89)	3114.01(10)	1.4180(12)	1.54367
1000	2E+11	0.46404	59.6395(14)	4052.41(19)	1.4181(25)	1.54702
1200	2E+11	0.45451	66.4076(16)	5025.24(24)	1.4186(23)	1.54943
1400	2E+11	0.44661	72.7231(17)	6027.34(28)	1.4192(28)	1.55128
1600	2E+11	0.43988	78.6769(21)	7055.40(36)	1.4186(43	1.55276
1800	1E+11	0.43403	84.3303(27)	8106.48(48)	1.4180(35)	1.55397
2000	1E+11	0.42887	89.7311(29)	9178.72(60)	1.4188(56)	1.55498
3000	2E + 11	0.40956	113.9307(46)	14800.80(1.20)	1.4194(49)	1.55834

N	PVA	$\langle \vec{R}^2_{N,e} angle_N$	λ_N	ξ^e_N
10	5E + 10	60.4042(11)	1.57543(12)	0.88063
15	5E + 10	98.6861(27)	1.59676(13)	1.03817
20	5E + 10	139.7563(59)	1.61155(20)	1.12438
25	5E + 10	182.7204(45)	1.61913(13)	1.18086
30	5E + 10	227.4913(58)	1.62564(21)	1.22133
35	5E + 10	273.5968(83)	1.62963(16)	1.25212
40	5E + 10	321.0707(77)	1.63343(19)	1.27648
45	5E + 10	369.5747(43)	1.63572(30)	1.29644
50	5E + 10	419.1986(94)	1.63818(25)	1.31308
70	6E + 10	626.195(14)	1.64400(36)	1.35967
100	8E+10	957.337(23)	1.64900(43)	1.39981
200	1E+11	2179.629(17)	1.65529(27)	1.45718
400	1E+11	4951.40(14)	1.65887(92)	1.49529
800	$1,\!6E\!+\!11$	11228.83(36)	1.6612(13)	1.52057
1000	1E+11	14611.81(64)	1.6617(22)	1.52676
1200	1E+11	18117.86(91)	1.6624(23)	1.53123
1400	1E+11	21729.40(1.10)	1.6621(22)	1.53467
1600	1E+11	25435.05(1.08)	1.6615(40)	1.53741
1800	1E+11	29222.98(1.33)	1.6620(33)	1.53965
2000	1E+11	33086.17(1.59)	1.6627(33)	1.54152

Tabela B.8 – Dados para a rede diamante. O erro em ξ_N^e está em torno de $\mathcal{O}(10^{-5})$ para todos os *ensembles* de N passos.

N	$PVA \times 10^{10}$	f	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	$\langle ec{R}_{N,g}^2 angle_N$	λ_N
10	4	0.60714	28.8481(16)	3.73777(9)	2.08926(31)
20	8	0.52991	79.3917(41)	10.85271(38)	2.21629(47)
30	8	0.48787	144.9091(97)	20.12564(78)	2.27255(70)
40	8	0.45950	222.714(10)	31.12958(96)	2.30789(81)
50	8	0.43842	311.112(17)	43.6197(19)	2.3334(11)
60	8	0.42183	408.985(23)	57.4357(26)	2.3526(11)
70	8	0.40824	515.466(32)	72.4565(34)	2.3682(14)
80	8	0.39680	629.934(40)	88.5944(47)	2.3809(16)
90	8	0.38696	751.851(49)	105.7740(49)	2.3919(16)
100	8	0.37835	880.810(62)	123.9390(71)	2.4014(19)
120	8	0.36389	1158.415(70)	163.0250(81)	2.4170(21)
140	8	0.35208	1460.38(11)	205.518(13)	2.4290(24)
160	7.8	0.34216	1784.90(11)	251.168(11)	2.4396(30)
180	8	0.33364	2130.47(16)	299.769(21)	2.4486(34)
200	8	0.32620	2495.91(20)	351.142(23)	2.4577(32)
400	8	0.28121	7069.85(60)	993.755(77)	2.5016(66)
600	8	0.25786	12996.34(1.21)	1825.95(16)	2.5243(93)
800	8	0.24250	20016.60(1.78)	2811.46(25)	2.541(13)
1000	8	0.23122	27980.45(2.75)	3929.30(33)	2.549(14)
1200	8	0.22241	36787.15(3.99)	5165.35(53)	2.559(16)
1400	8	0.21522	46361.93(4.44)	6509.18(54)	2.567(20)
1600	8	0.20919	56651.20(6.65)	7952.99(83)	2.571(25)
1800	8	0.20401	67601.85(7.57)	9489.72(97)	2.574(20)
2000	8	0.19949	79177.02(8.25)	11114.19(1.16)	2.582(28)
3000	8	0.18301	145487.15(14.04)	20419.26(1.96)	2.595(38)
4000	8	0.17216	224014.71(23.75)	31438.06(3.72)	2.610(51)

Tabela B.9 – Dados para a rede hexagonal. Adicionalmente, utilizamos estimativas de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os ensembles: N = 15: $\lambda_N = 2.17111 \pm 0.00040, N = 25$: $\lambda_N = 2.24846 \pm 0.00056, N = 35$: $\lambda_N = 2.29242 \pm 0.00089 \text{ e } N = 45$: $\lambda_N = 2.32206 \pm 0.00114$.

Tabela B.10 – Dados para a rede quadrada. Adicionalmente, utilizamos estimativas de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os *ensembles*: N = 5: $\lambda_N = 1.50632 \pm 0.00013$, N = 15: $\lambda_N = 1.61698 \pm 0.00058$, N = 25: $\lambda_N = 1.65562 \pm 0.00049$, N = 35: $\lambda_N = 1.67788 \pm 0.00228$ and N = 45: $\lambda_N = 1.69242 \pm 0.00437$.

Ν	$PVA \times 10^{10}$	f	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	$\langle ec{R}_{N,g}^2 angle_N$	λ_N
10	8	0.67748	21.8249(11)	3.42907(10)	1.58145(22)
20	8	0.59126	57.2814(36)	8.73160(42)	1.63942(44)
30	8	0.54243	102.4219(60)	15.38205(67)	1.66762(59)
40	8	0.50938	155.5667(92)	23.1362(11)	1.68528(71)
50	8	0.48486	215.700(14)	31.8515(20)	1.69816(84)
60	8	0.46560	282.101(14)	41.4285(17)	1.70782(97)
70	8	0.44988	354.237(26)	51.7957(28)	1.7161(12)
80	8	0.43668	431.702(27)	62.8969(36)	1.7224(13)
90	8	0.42537	514.154(37)	74.6855(51)	1.7280(13)
100	8	0.41551	601.300(35)	87.1220(42)	1.7332(17)
120	8	0.39902	788.786(50)	113.8189(64)	1.7406(17)
140	8	0.38563	992.604(65)	142.7749(80)	1.7471(22)
160	8	0.37444	1211.561(90)	173.831(10)	1.7526(24)
200	8	0.35654	1691.08(14)	241.710(16)	1.7606(29)
400	8	0.30690	4773.78(48)	676.454(60)	1.7846(45)
600	8	0.28159	8765.92(80)	1238.11(11)	1.7960(68)
800	8	0.26510	13493.81(1.44)	1902.60(16)	1.8035(96)
1000	8	0.25306	18855.17(2.00)	2655.77(26)	1.808(11)
1200	8	0.24371	24785.43(3.17)	3488.60(42)	1.814(14)
1400	8	0.23610	31231.52(4.03)	4393.60(55)	1.816(15)
1600	8	0.22973	38156.41(3.99)	5365.86(55)	1.820(16)
1800	8	0.22427	45527.66(4.61)	6400.53(66)	1.824(19)
2000	8	0.21951	53323.34(5.74)	7494.70(71)	1.823(22)
3000	8	0.20224	97952.26(11.31)	13757.93(1.53)	1.827(32)
4000	8	0.19090	150803.71(18.73)	21173.82(2.32)	1.832(36)
5000	8	0.18259	210747.65(24.44)	29583.99(3.71)	1.841(43)
6000	8	0.17610	277020.13(37.47)	38882.99(4.49)	1.837(52)

N	$PVA \times 10^{10}$	f	$\langle ec{R}_{N,e}^2 angle_N$	$\langle ec{R}_{N,g}^2 angle_N$	λ_N
10	4	0.75409	16.9566(13)	2.51605(12)	1.30692(23)
20	8	0.66257	42.3574(24)	6.37079(26)	1.33840(29)
30	8	0.60856	74.0380(46)	11.10617(54)	1.35391(44)
40	8	0.57135	111.0172(72)	16.57553(97)	1.36370(47)
50	8	0.54349	152.6749(92)	22.6890(11)	1.37092(65)
60	8	0.52150	198.554(14)	29.3820(17)	1.37631(71)
70	8	0.50352	248.321(20)	36.6092(24)	1.38068(89)
80	8	0.48842	301.707(24)	44.3327(31)	1.38458(92)
90	8	0.47548	358.486(21)	52.5227(26)	1.3875(12)
100	8	0.46420	418.480(37)	61.1526(45)	1.3904(13)
120	8	0.44536	547.458(42)	79.6507(58)	1.3950(13)
140	8	0.43010	687.615(47)	99.6870(65)	1.3983(16)
160	8	0.41738	838.143(62)	121.1519(95)	1.4016(18)
200	8	0.39711	1167.711(88)	168.019(13)	1.4062(26)
400	8	0.34160	3286.13(35)	467.531(42)	1.4184(37)
600	8	0.31378	6029.35(55)	853.949(89)	1.4261(56)
800	8	0.29585	9277.93(93)	1310.83(10)	1.4305(78)
1000	8	0.28288	12962.91(1.38)	1828.69(18)	1.4326(97)
1200	8	0.27285	17037.53(1.73)	2401.03(25)	1.4339(95)
1400	8	0.26473	21466.58(2.42)	3023.03(33)	1.439(11)
1600	8	0.25796	26225.427(2.61)	3691.14(37)	1.439(16)
1800	8	0.25217	31290.80(3.20)	4402.13(46)	1.442(16)
2000	8	0.24715	36646.46(3.17)	5153.85(40)	1.442(19)
3000	8	0.22900	67317.21(7.31)	9457.63(1.11)	1.443(24)
4000	8	0.21718	103627.86(14.50)	14552.32(1.96)	1.447(32)

Tabela B.11 – Dados para rede triangular. Adicionalmente, utilizamos estimativas de λ_N provenientes do algoritmo NRRW para os ensembles: N = 15: $\lambda_N = 1.32616 \pm 0.00023, N = 25$: $\lambda_N = 1.34715 \pm 0.00031, N = 35$: $\lambda_N = 1.35917 \pm 0.00031$ and N = 45: $\lambda_N = 1.36756 \pm 0.00036$.